



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2011

**PEDRO FILIPE
LOPES RUA**

**OPTIMIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS
PARA ROLHAS DE CORTIÇA**



**PEDRO FILIPE
LOPES RUA**

**OPTIMIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS
PARA ROLHAS DE CORTIÇA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovich Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã.

O júri

Presidente

Doutora Ana Maria Rebelo Barreto Xavier

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victotovich Evtugin

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Mário Outeiro

Director Técnico da Cork Supply Portugal

Engenheiro Mário Borges

Consultor Técnico-Científico de Empresas Corticeiras

agradecimentos

Ao meu orientador o professor Doutor Dmitry Victorovich Evtuguin, por todo o apoio e conhecimentos transmitidos, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

Agradeço à Cork Supply Portugal pela oportunidade que me proporcionou, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho em ambiente industrial. Em particular ao Engenheiro Mário Outeiro, e ao Engenheiro Rui Silva pelo seu apoio, disponibilidade e partilha de conhecimento.

Aos meus colegas de laboratório pelo apoio prestado, em particular a Andreia Figueiredo pela ajuda concedida na determinação dos ângulos de contacto.

Aos meus amigos que me acompanharam nesta jornada, sempre encarada de forma positiva e com boa disposição.

Agradeço especialmente aos meus pais e irmã, pelo apoio constante, e confiança depositada em mim.

palavras-chave

Rolhas de Cortiça, Revestimento Polimérico, *Wetting Envelope*, Espectroscopia, Envelhecimento Acelerado, UV/Vis, FTIR-ATR, FT-Raman

resumo

A utilização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça é uma prática generalizada na indústria de produção de rolhas de cortiça como forma de melhoria de qualidade visual e propriedades isolantes da rolha. O trabalho consistiu em determinar em que extensão o revestimento influencia as propriedades de molhabilidade da rolha de cortiça, como forma de minimizar possíveis transferências de compostos indesejáveis desta para o vinho. Foi ainda avaliada a alteração de cor das rolhas e a estabilidade térmica dos seus constituintes quando submetida a um processo de envelhecimento acelerado térmico de 150°C durante 24h como forma de simular o envelhecimento natural a que a rolha está sujeita.

As análises de superfície consistiram na determinação das energias de superfície e respectivas componentes polar e dispersiva através do método de OWRK, com o objectivo de construção de um *Wetting Envelope* para as diferentes amostras. Para isso foram medidos ângulos de contacto de Água, Formamida e Diiodometano para cada uma das amostras. Foi determinada a tensão superficial de soluções hidroalcoólicas, cujos valores das componentes polar e dispersiva foram situados no *Wetting Envelope* como forma de simular a interacção de uma rolha de cortiça e o vinho engarrafado.

Observou-se a melhoria de impermeabilidade facultada pelos revestimentos em relação à cortiça natural e lavada, assim como as diferenças entre os mesmos. Registaram-se valores de tensão superficial a variar entre 8,27 e 17,1 mN/m, este resultado explicita a diferença entre as características de molhabilidade de cada uma das amostras estudadas.

Foram efectuadas análises espectroscópicas de UV/Vis, FTIR-ATR e FT-Raman às amostras de cortiça, antes e depois de submetidas a um tratamento de envelhecimento acelerado. A análise de UV/Vis antes e após envelhecimento permitiu caracterizar a alteração de cor nas amostras, esta foi quantificada pela diferença de espectros no comprimento de onda de 457nm, através do qual foi calculado o PCN. As Amostra 5 e 6 correspondentes a rolhas lavadas apresentaram os valores de PCN mais elevados, 135% e 103% respectivamente. Sendo possível observar o efeito de protecção conferido pelos revestimentos através do PCN obtido para as amostra revestidas que se situou entre os 25% e 94%. Concluiu-se que a extensão do envelhecimento da rolha está relacionada com a homogeneidade do filme de revestimento.

A espectroscopia de FTIR-ATR e FT-Raman, permitiu observar a estabilidade térmica da suberina comprovada pelo aumento da percentagem de ligações pertencentes à suberina, assim como a perda de ligações relacionada maioritariamente com a degradação de extractivos e hemiceluloses.

keywords

Cork Stoppers, Polymeric Coating, Wetting Envelope, Spectroscopy, Accelerated Aging, UV/Vis, FTIR-ATR, FT-Raman.

abstract

The use of polymeric coatings in cork stoppers is a widespread practice in the cork industry as a way of improving visual quality and insulating properties of cork. This work consisted on determining in what extent the coating influences the wetting properties of cork, so as to minimize possible transfer of undesirable compounds from cork to wine. Was also evaluated the color change of corks and thermal stability of its constituents when submitted to a thermal accelerated aging process at 150°C for 24 hours as a way to simulate the natural aging of the cork.

The surface analysis consisted in determining the surface energy and its polar and dispersive components by the method of OWRK, with the aim of building a Wetting Envelope for the different samples. To achieve this were measured contact angles of water, formamide and diiodomethane for each sample. Surface tensions of water-alcohol solutions were determined, and the values of polar and dispersive components were located in the Wetting Envelope as a way to simulate the interaction of a cork and the wine when bottled.

It was observed the improvement in impermeability provided by the polymeric coatings in comparison to natural and bleached cork stoppers. The values of surface tension vary between 8.27 and 17.1mN/m, this result shows the difference between the wetting characteristics of the different samples of cork stoppers.

Spectroscopic analysis of UV/Vis, FTIR-ATR and FT-Raman was applied to the samples of cork, before and after undergoing an accelerated aging treatment. The analysis of UV/Vis before and after aging allowed characterizing the color change in the samples, this was quantified by the difference intensity in the spectrum at a wavelength of 457nm, through which was calculated the PCN. Samples 5 and 6 of bleached cork stoppers had PCN values of 135% and 103% respectively. Was possible to observe the protective effect conferred by the coatings through the PCN, which for the coated sample stood between 25% and 94%. It was concluded that the extent of aging of the cork is related to homogeneity of the coating film.

The FTIR-ATR and FT-Raman spectroscopy allowed observing the thermal stability of suberin evidenced by the increase in the proportion of links belonging to suberin, as well the loss of links is mostly related to the degradation of extractives and hemicelluloses.

Índice

Índice.....	I
Índice de Figuras	V
Índice de Tabelas.....	VII
Lista de Símbolos e Siglas.....	IX
Introdução	1
Capítulo I Cortiça	3
1.1 Cortiça	3
1.1.1 Estrutura macroscópica.....	3
1.1.2 Estrutura microscópica	5
1.1.3 Composição química.....	7
1.2 Rolhas de cortiça.....	10
1.2.1 Tipos de rolha de cortiça	11
1.2.1.1 Rolha de cortiça natural	11
1.2.1.2 Rolha de cortiça natural colmatada	12
1.2.1.3 Rolha de cortiça aglomerada	12
1.2.1.4 Rolhas técnicas de cortiça.....	13
1.2.1.5 Rolha de cortiça natural multi-peça	13
1.2.2 Fases de produção de rolhas de cortiça natural	13
1.2.3 Revestimento colorido	18
1.2.3.1 Cor.....	18
1.2.3.2 Constituintes de uma tinta	19
Capítulo II Química-Física da Superfície	23
2.1 Tensão Superficial	23

2.1.1	Métodos para a determinação da tensão superficial	24
2.2	Energia Livre de Superfície	26
2.2.1	Método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)	28
2.3	Ângulo de Contacto	30
2.3.1	Métodos para a medição de ângulos de contacto	31
2.3.2	Factores que influenciam a medição do ângulo de contacto	33
2.4	Construção do <i>Wetting Envelope</i>	34
Capítulo III Análise dos Efeitos do Envelhecimento Acelerado através de Métodos Espectroscópicos		37
3.1	Envelhecimento Acelerado	37
3.2	Métodos espectroscópicos	38
3.2.1	Espectroscopia UV/Vis	39
3.2.1.1	Reflectância Difusa e função Kubelka-Munk	39
3.2.2	Espectroscopia FTIR	40
3.2.3	Espectroscopia FT-Raman	42
Capítulo IV Material e Métodos		43
4.1	<i>Wetting Envelope</i>	44
4.1.1	Preparação das amostras de cortiça	44
4.1.2	Medição de ângulos de contacto	45
4.1.3	Determinação das componentes polar e dispersiva (Método de OWRK)	46
4.1.4	Metodologia de construção do <i>Wetting Envelope</i>	46
4.1.4.1	Tensão superficial das soluções hidroalcoólicas	47
4.1.4.2	Preparação das soluções hidroalcoólicas de 10%, 12% e 14% de Etanol	47
4.1.4.3	Determinação da tensão superficial das soluções hidroalcoólicas	48
4.1.4.3.1	Determinação das componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas	49

4.2	Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de métodos espectroscópicos	50
4.2.1	Preparação das amostras de cortiça.....	51
4.2.2	Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de UV/Vis	51
4.2.3	Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de FTIR-ATR	52
4.2.4	Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de FT-Raman.....	52
4.3	Determinação do teor de humidade das amostras de cortiça	53
Capítulo V Discussão e Resultados		55
5.1	Construção do <i>Wetting Envelope</i>	55
5.2	Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça com métodos espectroscópicos	62
5.2.1	Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de UV/Vis.....	62
5.2.2	Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de FTIR-ATR.....	66
5.2.3	Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de FT-Raman	69
5.3	Análise microscópica da superfície das amostras de cortiça	72
Capítulo VI Conclusões		75
Bibliografia		79
Anexo		85
Anexo A- Resultados		85
Anexo B- Tabelas Auxiliares		102

Índice de Figuras

Figura 1.1- Representação esquemática da secção axial do sobreiro [6].	4
Figura 1.2- Representação da disposição celular da cortiça [6].	5
Figura 1.3- Representação das diferentes dimensões das células de cortiça [2].	6
Figura 1.4- Esquema da parede celular da cortiça e os seus constituintes maioritários [5].	7
Figura 1.5- Modelo proposto por Bernards para a suberina da batata (adaptado de [3]).	9
Figura 1.6- Representação gráfica das vendas de cortiça por tipo de produto em Portugal (dados:2007) [10].	11
Figura 1.7- Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal.	14
Figura 1.8- Equipamento Industrial de Revestimento da CSP1.	18
Figura 1.9- Exemplos de grupos funcionais de cromóforos.	19
Figura 1.10- Constituintes de uma tinta.	19
Figura 2.1- Demonstração do fenómeno de tensão superficial através de forças coesivas [21].	23
Figura 2.2- Representação esquemática do ângulo de contacto entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (adaptado de [30]).	27
Figura 2.3- Variação do ângulo de contacto e comportamento da gota (adaptado de [30]).	31
Figura 2.4- Representação esquemática do aparato experimental para o método da gota Sessil [24].	32
Figura 3.1- Espectro Electromagnético (adaptado de [43]).	38
Figura 4.1- DataPhysics OCA-20 utilizado na medição de ângulos de contacto.	46
Figura 4.2- Regressão linear para o cálculo das componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas.	50
Figura 4.3- Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento.	51
Figura 5.1- <i>Wetting Envelope</i> (Amostra 1).	57
Figura 5.2- <i>Wetting Envelope</i> (Amostra 6).	58
Figura 5.3- <i>Wetting Envelope</i> (Amostra 7).	59
Figura 5.4- <i>Wetting Envelope</i> para ângulos de contacto de 0°.	60
Figura 5.5- <i>Wetting Envelope</i> para ângulos de contacto de 90°.	60
Figura 5.6- <i>Wetting Envelope</i> para ângulos de contacto de 120°.	62

Figura 5.7- Espectros de UV/Vis (Amostras 3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento). ..	63
Figura 5.8- Espectros UV/Vis (Antes do Envelhecimento).	65
Figura 5.9- Espectros UV/Vis (Depois do Envelhecimento).	65
Figura 5.10- Espectros FTIR-ATR (Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento).	67
Figura 5.11- Espectros FTIR-ATR (Amostra 1 antes e depois do envelhecimento).	69
Figura 5.12- Espectros FTIR-ATR (Amostra 3 antes e depois do envelhecimento).	69
Figura 5.13- Espectro FT-Raman (Amostra 7 antes e depois do envelhecimento).	70
Figura 5.14- Espectro FT-Raman (Amostra 3 antes e depois do envelhecimento).	70
Figura 5.15- Espectro FT-Raman (Amostra 10 antes e depois do envelhecimento).	71
Figura 5.16- Fotografia microscópica da Amostra 7.	72
Figura 5.17- Fotografia microscópica da Amostra 3.	73
Figura 5.18- Fotografia microscópica da Amostra 10.	73
Figura 5.19- Fotografia Microscópica das Amostras 2 e 9.....	74

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Composição química da cortiça (percentagens médias) [5].	8
Tabela 2.1- Métodos para determinação da Energia Livre de Superfície (adaptado de [31]).	28
Tabela 4.1- Pannel amostral utilizado na parte experimental.	44
Tabela 4.2- Componentes Polar e Dispersiva dos líquidos utilizados.	46
Tabela 4.3- Volume de etanol e densidades das soluções hidroalcoólicas.	48
Tabela 4.4- Valores obtidos para a Tensão Superficial.	49
Tabela 4.5- Valores previamente calculados para placas de Alumínio, Inox e Vidro.	49
Tabela 5.1- Componentes Polar e Dispersiva das amostras de cortiça.	55
Tabela 5.2- Valores da Energia Superfície das Amostras 1-10 (Métodos OWRK, Wu e EOS obtidos a partir do SCA20).	56
Tabela 5.3- Componentes Polar e Dispersiva da Tensão Superficial das soluções hidroalcoólicas.	59
Tabela 5.4- Valores PCN (Amostras 1-7).	64
Tabela 5.5- Picos FTIR-ATR (Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento).	67

Lista de Símbolos e Siglas

<i>A</i>	Absorvância (%)
<i>ATR</i>	Reflectância Total Atenuada
<i>CSP1</i>	Cork Supply Portugal 1 – SãoPaio de Oleiros
<i>CSP2</i>	Cork Supply Portugal 2 – Rio Meão
<i>CSP3</i>	Cork Supply Portugal 2 – Montijo
<i>ELS</i>	Energia Livre Superfície
<i>EOS</i>	Método da Equação de Estado
<i>FTIR-ATR</i>	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
<i>FT-Raman</i>	Espectroscopia de Raman por transformada de Fourier
<i>g</i>	Força gravítica (m/s ²)
<i>I</i>	Luz emergente
<i>I₀</i>	Luz Incidente
<i>IV</i>	Infravermelho
<i>K</i>	Coeficiente de absorção
<i>OWRK</i>	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
<i>PCN</i>	<i>Post Color Number</i>
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>RQ</i>	Erro de coeficientes não-lineares
<i>R_∞</i>	Reflectância Difusa
<i>S</i>	Coeficiente de difusão
<i>SO₂</i>	Dióxido de Enxofre
<i>sChi</i>	Erro de desvio padrão médio
<i>T</i>	Transmitância (%)
<i>TCA</i>	Tricloroanisol
<i>UV/Vis</i>	Espectroscopia do Ultra-Violeta/Visível
<i>Wu</i>	Método de Wu
<i>W_A</i>	Trabalho de Adesão (mN/m)
<i>θ</i>	Ângulo tangente entre a superfície e a gota de líquido
<i>γ_l</i>	Tensão Superficial (mN/m)

γ_l^p	Componente Polar da Tensão Superficial (mN/m)
γ_l^d	Componente Dispersiva da Tensão Superficial (mN/m)
γ_s	Energia Livre de Superfície (mN/m)
γ_s^p	Componente Polar da Energia Livre de Superfície (mN/m)
γ_s^d	Componente Dispersiva da Energia Livre de Superfície (mN/m)
ρ	Densidade do Líquido de Teste (kg/m ³)

Introdução

A CSP - Cork Supply Portugal é uma empresa pertencente ao grupo CSG - Cork Supply Group, cuja actividade consiste na produção e comercialização de rolhas de cortiça natural e rolhas colmatadas que são distribuídas pelas diversas empresas pertencentes à CSG espalhadas pelo Mundo. A CSP divide-se em três unidades fabris, tendo cada uma a seu cargo fases independentes do processo de fabrico de rolhas de cortiça natural e rolhas naturais colmatadas. A Cork Supply 3 (CSP3) é uma unidade fabril situada no sul de Portugal, que possui modernas instalações orientadas para a fase de preparação da cortiça destinada à produção de rolhas de cortiça. Após as fases preliminares de tratamento, a cortiça é transportada para o norte do país onde se encontram as restantes unidades fabris. A Cork Supply 1 (CSP1) é responsável pela fabricação de rolhas de cortiça natural e rolhas colmatadas enquanto produto bruto, estando incluída a fase de revestimento colorido das mesmas, sendo o acabamento e expedição responsabilidade da Cork Supply 2 (CSP2).

O crescente nível de exigência em relação à qualidade das rolhas de cortiça natural, quer em aspecto visual ou em capacidades mecânicas, originou a inserção da etapa de revestimento colorido no processo de produção de rolhas de cortiça natural. Esta etapa consiste na aplicação de uma camada de tinta na superfície da rolha proporcionando-lhe um aspecto mais uniforme e melhorando as suas capacidades como vedante. Devido às especificidades estruturais da cortiça, as interações físicas/químicas entre o revestimento aplicado e a superfície da rolha nem sempre são uniformes, originando uma desigualdade na aplicação do revestimento. É necessário ter também em conta outros parâmetros, tais como o método de aplicação e o equipamento industrial utilizado para o revestimento.

Com o objectivo de melhoria contínua da qualidade das suas rolhas, a CSP elegeu como objectivo a optimização do revestimento polimérico aplicado nas mesmas. Pretendeu-se com este trabalho o aprofundamento da compreensão das relações físico/químicas entre o revestimento polimérico e a superfície da rolha de cortiça. Realizaram-se testes laboratoriais para determinação de ângulos de contacto, e consequente cálculo de energia de superfície, com o objectivo de criar uma curva de molhabilidade aplicada aos diversos tipos de revestimentos utilizados pela CS1. Foram ainda efectuadas

análises espectroscópicas antes e após submeter as amostras a um envelhecimento acelerado térmico de forma a verificar potenciais alterações de superfície.

Este documento encontra-se estruturado em 6 capítulos e 2 anexos. Os Capítulos I, II e III apresentam uma introdução ao tema estudado, seguindo-se o Capítulo IV que expõe o material e os métodos utilizados na parte experimental desenvolvida. O Capítulo V apresenta os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. As conclusões do trabalho são apresentadas no Capítulo VI.

No Capítulo I faz-se uma descrição da cortiça, relativamente à sua estrutura, propriedades e aplicações. Neste capítulo são abordados os tipos de rolhas de cortiça existentes tal como as etapas da produção. O Capítulo II apresenta alguns conceitos relacionados com a química-física da superfície, em especial a energia de superfície e a sua relação com o ângulo de contacto entre sólido e líquido, assim como a sua aplicação na elaboração de curvas de molhabilidade. Neste Capítulo é também explicitada a base matemática do método de OWRK. O Capítulo III diz respeito à espectroscopia e a sua aplicação na caracterização de superfícies, nomeadamente a Espectroscopia de UV/Vis, FTIR-ATR e FT-Raman, sendo enunciada a teoria de análise e funcionamento dos métodos. O Capítulo IV descreve todos os procedimentos utilizados na parte experimental do trabalho. No Capítulo V apresenta-se os resultados obtidos e as discussões dos mesmos. O Capítulo VI apresenta as conclusões concernentes ao trabalho desenvolvido, e são abordadas algumas considerações para trabalho futuro.

Capítulo I Cortiça

1.1 Cortiça

A cortiça é o nome atribuído à parte exterior da casca do sobreiro (*Quercus Suber* L.), uma árvore com características específicas em termos de distribuição geográfica e crescimento. Devido às especificidades de crescimento do sobreiro, relacionadas com o clima e com as condições do solo, as áreas de sobreiro têm maior predominância na região do Mediterrâneo, de tal forma que quase a totalidade da área de sobreiro a nível mundial situa-se nesta região. Portugal assume um papel de destaque em que detém cerca de 32% da área de montado a nível mundial [1].

O sobreiro é uma árvore da família do carvalho, a sua casca é extraída em forma de pranchas através de cortes tangenciais e longitudinais de onde posteriormente é retirada a cortiça. Devido às características da cortiça são-lhe reconhecidas diversas utilidades e aplicações como vedante ou isolante, sendo a sua utilização conhecida desde há muito.

As capacidades regenerativas da casca do sobreiro possibilitam uma exploração deste recurso de uma forma sustentada. A relação entre os anos de vida do sobreiro e as características da cortiça são notórias, a primeira cortiça é retirada ao fim de 20-30 anos, sendo designada por cortiça virgem. A sua estrutura é irregular, assim como a sua espessura e densidade, sendo que as suas aplicações restringem-se ao fabrico de produtos aglomerados. A segunda geração de cortiça é designada por cortiça secundária e apesar de possuir uma estrutura mais regular, ainda não possui as características necessárias para a produção de rolhas de cortiça. Após um período de 40-50 anos a cortiça extraída apresenta uma estrutura mais regular e uma qualidade aceitável para a produção de rolhas de cortiça, pelo que é designada por cortiça amadia. Os ciclos de extracção repetem-se em períodos de 9 a 10 anos, até à consequente morte do sobreiro por volta dos 100-150 anos de vida [2-3].

1.1.1 Estrutura macroscópica

A cortiça apresenta uma estrutura à escala macroscópica (mm, cm) que a diferencia de outros materiais lenhocelulósicos tal como a madeira, apesar disso existem

semelhanças, como o crescimento em anéis anuais visível nas placas de cortiça. A cortiça apresenta um aspecto quase homogéneo, sem aparente diferenciação celular, pois a sua estrutura celular não é visível devido às reduzidas dimensões das suas células. No entanto são visíveis fendas na sua estrutura macroscópica, denominadas de lenticelas, estas devem-se à presença de canais lenticulares que atravessam as camadas de cortiça desde o exterior até ao felogénio, e possuem uma coloração escura o que os torna ainda mais visíveis. Os canais lenticulares são responsáveis pelas trocas gasosas entre o exterior e o interior da árvore [2-4].

A cortiça apresenta uma cor que varia entre o castanho claro e o castanho mel, não existindo uma uniformidade da cor, estando relacionada com a idade de crescimento dos anéis. A parte exterior da cortiça (casca) apresenta um aspecto irregular e uma cor castanho-escuro, é composta por tecidos de floema lenhificados que permaneceram na parte destruída do felogénio, consequência da extracção de cortiça. A estrutura da casca pode ser classificada como reticulada quando existem fracturas nas direcções horizontal e vertical, ou fibrosa, quando as fracturas verticais são predominantes [3, 5].

As propriedades macroscópicas da cortiça são determinantes para o seu potencial enquanto produto. Características como a espessura das placas e a quantidade de poros da cortiça são os principais indicadores de qualidade na produção de rolhas de cortiça e na determinação do seu potencial enquanto produto final [3]. De referir que na produção de rolhas de cortiça, a porosidade reduz a metade após a etapa de cozimento, por outro lado as dimensões dos poros aumentam [6].

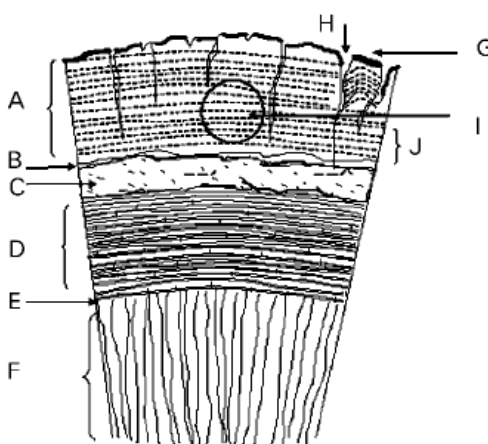


Figura 1.1- Representação esquemática da secção axial do sobreiro ((A) cortiça (tecido suberoso), (B) cambio subero-felogénico, (C) felogénio, (D) líber, (E) cambio fluema-madeira, (F) madeira, (G) casca, (H) canais lenticulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis de crescimento anuais) [6].

A capacidade de regeneração da cortiça está associada ao felogénio, um tecido meristemático com capacidade de divisão celular. Este gera células de cortiça (felema) para o exterior, e em menor quantidade, células de feloderme para o interior. Esta característica de regeneração celular não é específica do sobreiro, mas apenas esta árvore é capaz de criar uma espessura considerável de casca (cortiça) [2].

1.1.2 Estrutura microscópica

A análise de uma secção de cortiça é normalmente feita através de um esquema que define três direcções principais e três secções principais, perpendiculares a cada uma das direcções principais [2].

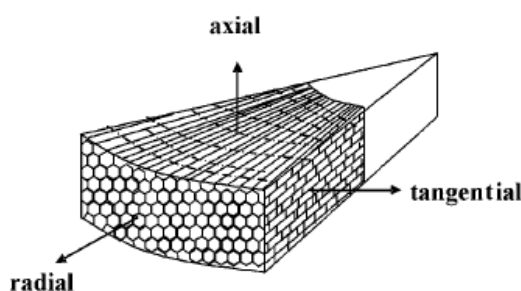


Figura 1.2- Representação da disposição celular da cortiça [6].

Ao nível microscópico (μm), a cortiça é um material celular composto por um arranjo de células numa matriz que se assemelha a um alvéolo quando observado da direcção radial. As células de cortiça apresentam uma topologia semelhante a um poliedro, contactando entre si através de faces, arestas e vértices [2]. A estrutura celular e a composição química são a base para algumas das características que tornam a cortiça num material com múltiplas aplicações e especificidades únicas [4]. Algumas das propriedades mais relevantes são [5]:

- Baixa densidade
- Impermeabilidade aos líquidos
- Elasticidade
- Resiliência

- Boas propriedades isolantes (calor, acústica)
- Elevado coeficiente de atrito
- Resistência a ataques químicos e microbiológicos

As células de cortiça apresentam dimensões reduzidas, variando de árvore para árvore, até mesmo na mesma prancha de cortiça. Um dos factores que está associado à variação de dimensões é o ritmo de crescimento celular ao longo do ano. A diferenciação celular ocorre a diferentes ritmos, consoante a época do ano, tal como acontece com outras espécies de árvores. Esta apresenta uma actividade máxima na Primavera e quase nula no Inverno. Existem também diferenças estruturais entre as células de diferentes alturas do ano. Sendo que as *células de primavera* existem em maior número, são mais longas e as paredes celulares são mais finas. As *células de verão/outono* são em menor número, possuem dimensões mais reduzidas e paredes celulares mais espessas. As células de cortiça têm um tempo de vida relativamente curto, morrendo e secando rapidamente. As paredes celulares absorvem as substâncias presentes no interior da célula, tornando esta oca e permeável a gases [5-6].

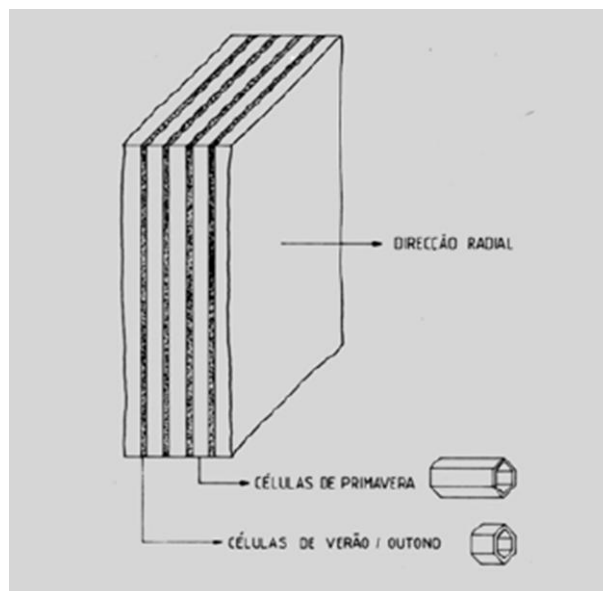


Figura 1.3- Representação das diferentes dimensões das células de cortiça [2].

As dimensões das células variam entre os dois tipos de células, enquanto uma *célula de primavera* tem uma altura que varia entre os 30-40 μ m, uma *célula de*

verão/outono mede, em média, 10-15 μ m. A diferença de espessura das paredes celulares também é relevante, tendo as *células de verão/outono* uma espessura de 2-3 μ m e as *células de primavera* cerca de metade [2].

1.1.3 Composição química

De uma forma geral os constituintes químicos da cortiça encontram-se bem documentados, apesar disso a heterogeneidade da cortiça é notória nesta área, pois a composição química da cortiça é tão variável que na mesma árvore em estudo pode existir disparidade entre os valores obtidos. Os constituintes da cortiça estão directamente ligados às características físico-químicas que esta possui [2, 6].

Na cortiça, tal como em outros materiais celulares, os seus componentes químicos encontram-se nas paredes celulares ou espaços intersticiais. As paredes celulares da cortiça consistem numa lamela média fina, rica em lenhina, numa parede secundária espessa composta por suberina e cera e uma parede terciária constituída por polissacarídeos [6].



Figura 1.4- Esquema da parede celular da cortiça e os seus constituintes maioritários [5].

O componente químico maioritário da cortiça é a suberina, além desta a cortiça é constituída por celulose e hemiceluloses (polissacarídeos), lenhina, extractivos e componentes inorgânicos [2].

Tabela 1.1- Composição química da cortiça (percentagens médias) [5].

Constituinte	% em peso seco
Suberina	39
Lenhina	23
Celulose	10
Hemiceluloses	12
Extractivos (Ceras e Taninos)	14
Componentes Inorgânicos	2
Total	100

As diferenças de composição química da cortiça em comparação com outros materiais lenhocelulósicos conferem-lhe propriedades específicas. A principal diferença consiste no facto de suberina ser o componente em maior quantidade nas paredes celulares, ao contrário de outros materiais lenhocelulósicos, a celulose é minoritária na constituição química, sendo esta o único constituinte hidrofílico da cortiça. Sendo assim, é natural relacionar as propriedades da cortiça com a presença de suberina.

- **Suberina** – é um biopolímero constituído por dois domínios, um alifático e outro aromático, que se encontra presente nas paredes celulares, apesar disso não pode ser examinado em termos de unidade de repetição, devido à impossibilidade de definir o arranjo espacial da macroestrutura.

O domínio polialifático é constituído fundamentalmente por segmentos de poliésteres ramificados, compostos na sua maioria por cadeias de ácidos gordos do tipo ω -hidróxi e ácidos α,ω -dicarboxílicos unidos entre si através de unidades de glicerol [7-8].

O domínio poliaromático é dividido em duas partes distintas, uma primeira composta por unidades de ácido hidróxicinâmico esterificadas por glicerol ou ácidos gordos do tipo ω -hidróxi, que se encontra incorporada no domínio alifático. A segunda parte encontra-se separada do domínio alifático, e é constituída por unidades de ácido hidróxicinâmico ligadas entre si [7-8].

A suberina é tida como o principal responsável pelas características hidrofóbicas e de isolamento da cortiça. A sua estrutura macromolecular ainda não é consensual e apesar de serem conhecidos alguns modelos, nenhum é tido como exacto [9]. O

modelo seguinte foi proposto por Bernards (2002), obtido através da suberina presente na periderme da batata:

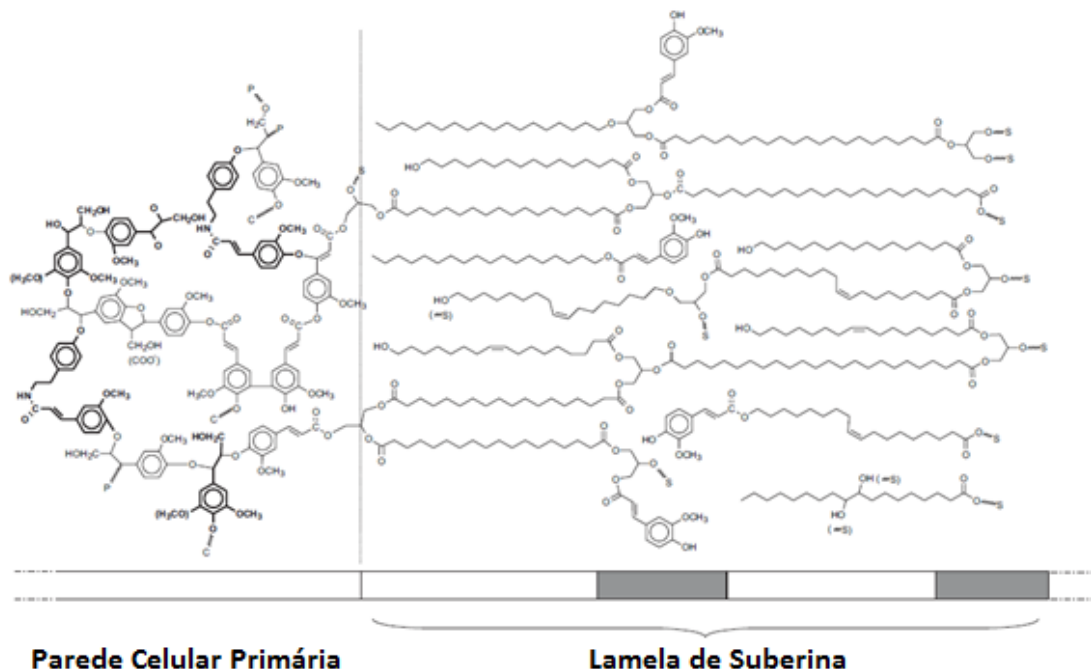


Figura 1.5- Modelo proposto por Bernards para a suberina da batata (adaptado de [3]).

- **Lenhina** – é um polímero de natureza aromática com uma estrutura rígida, com ligações covalentes fortes, sendo responsável pela rigidez das paredes celulares. A sua macroestrutura é formada pela polimerização de três monómeros, o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sináptico. A lenhina confere suporte mecânico e rigidez às paredes celulares, a tal ponto que se esta for removida dá-se o colapso das células [2-3, 6].
- **Polissacarídeos (Celulose e Hemicelulose)** – a quantidade de polissacarídeos presentes nas paredes celulares da cortiça representa cerca de 20%, muito menor quando comparada com a composição da madeira e os correspondentes polissacarídeos, cerca de 70-80%. A celulose é uma macromolécula (homopolímero) constituída por unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas β -1-4, e na cortiça encontra-se presente na parede primária e terciária. As hemiceluloses (heteropolímero) são polissacarídeos constituídos por

diferentes monómeros tal como pentoses ou hexoses. Os polissacarídeos conferem rigidez estrutural à célula de cortiça [2-3, 6].

- **Extractivos** – são componentes orgânicos de baixo ou médio peso molecular que podem ser removidos da cortiça através de extracção por solvente. Alguns destes compostos são responsáveis pelas propriedades organolépticas indesejáveis que o vinho possa adquirir. Os extractivos são normalmente divididos em dois grupos: alifáticos, onde estão englobadas as ceras e fenólicos, onde se encontram os taninos [2-3, 6].
- **Componentes Inorgânicos** – denominados por cinzas, pois a determinação destes componentes é feita geralmente através da pesagem do resíduo de cinzas, após a combustão completa da matéria orgânica. Os componentes inorgânicos mais relevantes da cortiça são o cálcio, fósforo, sódio, potássio e magnésio [2].

1.2 Rolhas de cortiça

Desde há muito que a rolha de cortiça é utilizada como utensílio na preservação da qualidade dos vinhos e para facilitar o seu transporte. Com o evoluir da indústria de produção de vinhos, a rolha de cortiça adquiriu um papel de destaque, revelando-se assim como o produto mais nobre da indústria corticeira [5]. O sector corticeiro adquiriu especial relevo em Portugal devido a especificidades geográficas e socioeconómicas do País. A elevada área de sobro do País, aliada a uma indústria vitivinícola de referência, criaram condições para o desenvolvimento de uma indústria corticeira com um papel preponderante na economia nacional. O sector corticeiro representa hoje e desde algum tempo uma das maiores fatias das exportações nacionais.

Em relação à produção de rolhas de cortiça natural, o volume de vendas deste subsector é largamente superior ao registado para outros produtos transformados a partir da casca do sobreiro, atingindo quase 50% do valor total de produtos [10].

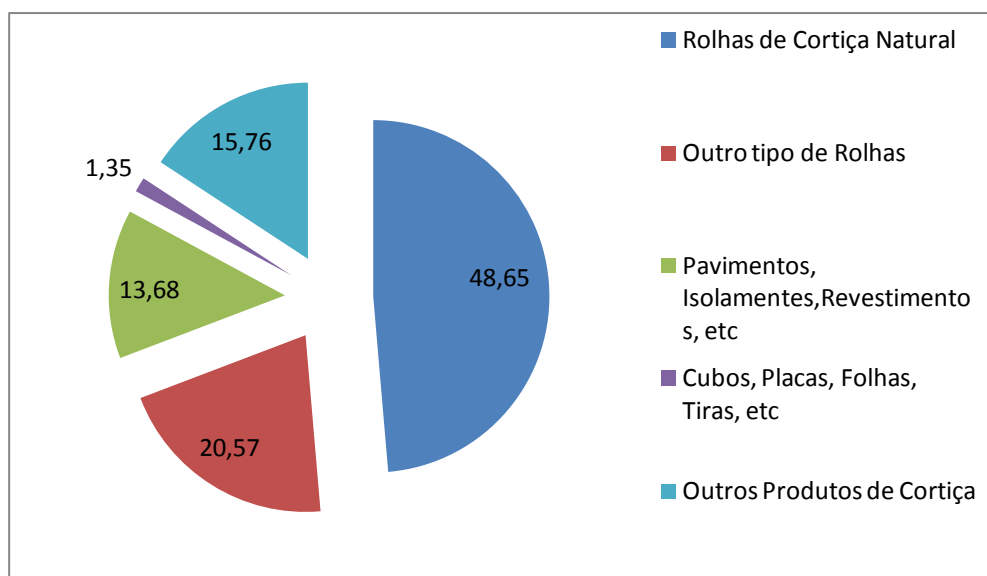


Figura 1.6- Representação gráfica das vendas de cortiça por tipo de produto em Portugal (dados:2007) [10].

1.2.1 Tipos de rolha de cortiça

A evolução tecnológica permitiu uma segmentação do mercado das rolhas de cortiça. O aproveitamento de rolhas de menor qualidade, ou o fabrico de rolhas a partir da reutilização de subprodutos provenientes do processo de fabrico, possibilitaram a produção de rolhas com menor valor comercial. Apesar de não possuírem as características visuais e técnicas de uma rolha natural, possuem as características necessárias para vedar vinhos com o intuito de serem consumidos num prazo de 2 a 3 anos [11].

1.2.1.1 Rolha de cortiça natural

Rolha totalmente feita de cortiça natural e que, devido às características intrínsecas da cortiça, permite um equilíbrio entre a evolução adequada do vinho e a conservação do mesmo. As rolhas de cortiça naturais são divididas em classes, dependendo das suas dimensões. Esta diversificação de tamanhos não ocorre ao acaso, estes são determinados pelo vinho ou garrafa a que as rolhas se destinam, e podem variar de produtor para produtor. As rolhas naturais com um comprimento superior (54mm) são normalmente utilizadas em vinhos que necessitam de um estágio em garrafa mais prolongado. É necessário realçar que a capacidade de vedação ao longo do tempo de uma rolha natural

depende mais do seu diâmetro do que do comprimento, sendo que o aconselhável é o uso de rolhas com um diâmetro mínimo de 5,5mm [12-14].

As rolhas naturais podem ser também classificadas em relação à sua qualidade visual. Esta classificação não é consensual, mas de uma forma generalizada consiste em 8 classes visuais, Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º, em ordem decrescente de qualidade [12, 14].

1.2.1.2 Rolha de cortiça natural colmatada

As rolhas naturais colmatadas são rolhas naturais que devido ao número elevado de poros (lenticelas) que possuem, não têm as características necessárias para serem comercializadas como rolhas naturais de classes superiores. Com o objectivo de melhoria da qualidade visual destas rolhas e consequente valorização das mesmas, os poros são preenchidos com pó de cortiça resultante da etapa de rectificação de rolhas naturais. O pó de cortiça tem tendência a preencher os poros, aglutinando-se através do uso de colas de base solvente ou aquosa. Além das melhorias de qualidade visual, a colmatagem permite também conferir a estas classes de rolhas um melhor desempenho ao nível de performance mecânica, melhorando as capacidades de vedação e resistência. Como inconveniente deste processo, surge a diferença de cor entre a rolha propriamente dita e o pó de cortiça. Este factor é ultrapassado através do revestimento da rolha, tornando-a assim mais homogénea e melhorando a sua estanqueidade [14].

1.2.1.3 Rolha de cortiça aglomerada

As rolhas de cortiça aglomerada são rolhas constituídas totalmente por granulado de cortiça, que é um dos subprodutos da produção de rolhas de cortiça natural. O processo de fabrico consiste no aglutinamento dos grânulos, através de colas de nível alimentar, e consequente formação do corpo de aglomerado através de extrusão ou moldagem individual. Esta classe de rolhas de cortiça apresenta um valor de mercado mais reduzido, sendo que são adequadas à vedação de vinhos com um período de consumo que não deverá exceder, em geral, os 12 meses. As rolhas aglomeradas apresentam uma elevada homogeneidade dentro do lote, permitindo assim um nível de qualidade constante [12, 14].

1.2.1.4 Rolhas técnicas de cortiça

As rolhas técnicas são destinadas a engarrafar vinhos com um prazo de consumo relativamente reduzido (2 a 3 anos). Esta classe de rolhas é caracterizada por um corpo de cortiça aglomerada e discos de cortiça natural no topo ou base ou em ambos. Dependendo do número de discos que possui a rolha pode ser classificada em rolha técnica 1+1, 2+0 ou 2+2. A sua estrutura confere-lhe características químicas e mecânicas exemplares, revelando-se um vedante eficaz ao longo do tempo e evitando uma oxidação precoce do vinho [12, 14].

1.2.1.5 Rolha de cortiça natural multi-peça

Rolha que consiste em várias peças de cortiça natural coladas entre si. As peças de cortiça natural utilizadas possuem densidades mais elevadas do que o desejado para uma rolha de cortiça natural de uma só peça. A cola utilizada tem de respeitar as normas em vigor para produtos de nível alimentar [12, 14].

1.2.2 Fases de produção de rolhas de cortiça natural

A evolução técnica e tecnológica do sector corticeiro permitiu uma inovação de procedimentos, de aplicações disponíveis e consequente valorização de produtos e subprodutos. Devido às crescentes exigências de mercado, a produção de rolhas de cortiça natural, apesar de ainda possuir algumas características tradicionais, possui hoje em dia ao seu dispor diversas técnicas que demarcam a indústria corticeira como um sector de inovação.

A produção de rolhas de cortiça natural é um processo extenso, onde alguns passos podem variar mediante o produtor e a tecnologia à disposição. As etapas mencionadas de seguida correspondem ao processo produtivo utilizado actualmente pela empresa Cork Supply e que é representativo do processo produtivo do sector.

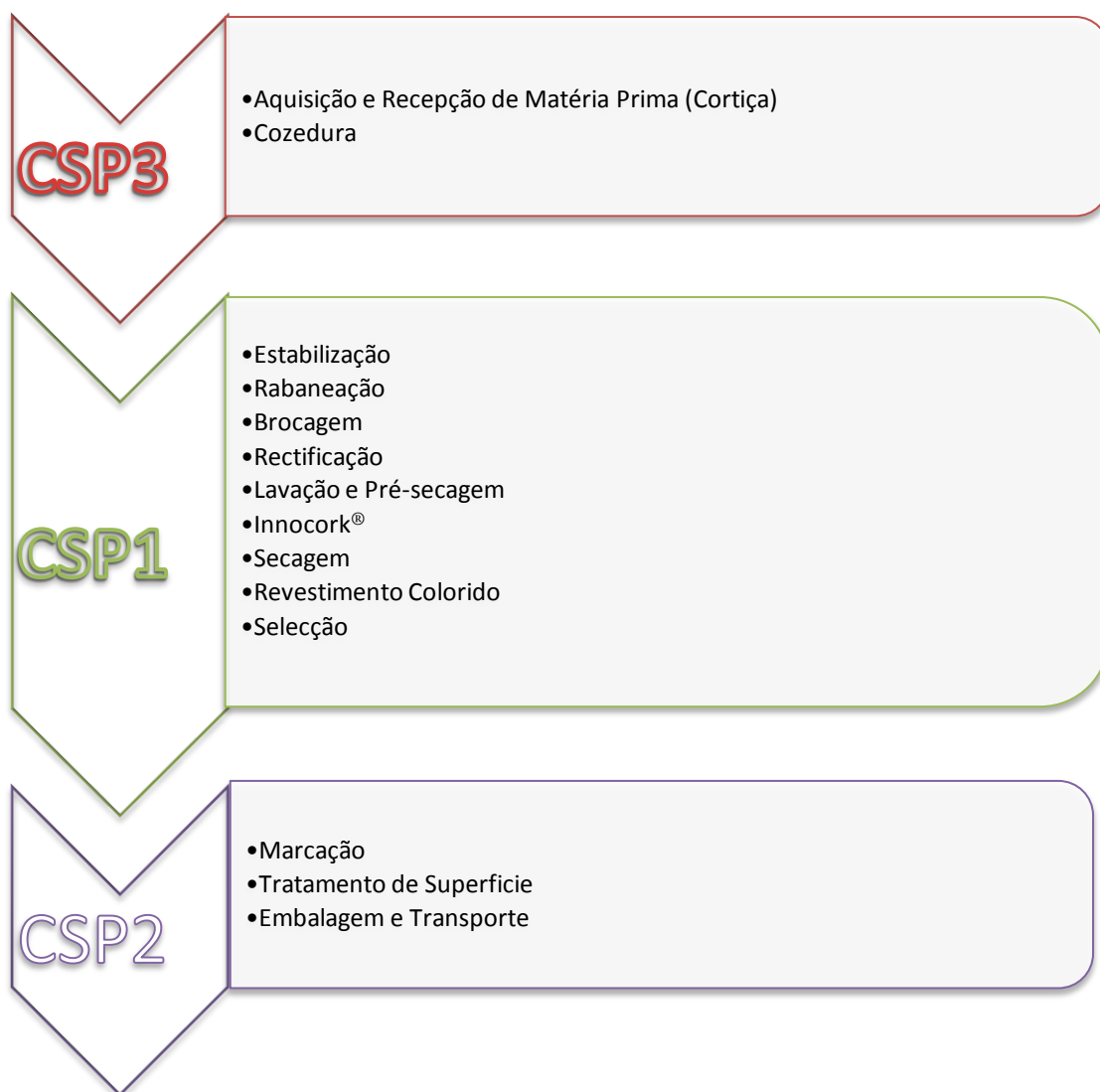


Figura 1.7- Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal.

As fases mais relevantes do processo produtivo são as seguintes:

- **Aquisição e recepção de matéria-prima**

Esta etapa consiste na aquisição da cortiça mediante as necessidades de produção da empresa. A cortiça é recepcionada na forma de pranchas, estas sofrem um controlo, nomeadamente sobre o peso, humidade e ainda o tempo de repouso (período mínimo de 6 meses após a extracção da árvore) a que estão sujeitas. É feita uma seriação de qualidades e calibres de forma a otimizar o produto final. Outro parâmetro a controlar são as condições de empilhamento das pranchas. A detecção de possíveis defeitos nesta fase permite garantir a qualidade da cortiça a ser utilizada em fases posteriores [13].

- **Cozedura**

Este processo consiste na imersão das pranchas de cortiça em água limpa a ferver, onde ficam no mínimo uma hora. É feito um controlo sobre o tempo de cozedura a que as pranchas estão sujeitas, assim como à limpeza da água (deve ser mudada no mínimo semanalmente). Os principais objectivos desta fase são a limpeza da cortiça, a extracção de substâncias hidrossolúveis, torná-la mais maleável e elástica, e aumentar a sua espessura reduzindo assim a sua densidade. Ao submeter a cortiça a temperaturas elevadas, o gás no interior das células de cortiça expande, possibilitando uma regularização das células assim como um aumento do volume. Este método também permite uma desinfecção das pranchas, reduzindo significativamente a microflora presente [11, 13].

- **Estabilização**

Após o período de cozedura efectua-se o período de estabilização da cortiça. Este tem uma duração média de duas a três semanas e precede a selecção das pranchas em qualidades e calibres. Esta fase tem como principais objectivos deixar a cortiça repousar o tempo necessário para adquirir uma consistência e teor de humidade desejados, assim como o aplanar das pranchas para que estas estejam em condições de transformação [11, 13].

- **Rabaneação**

Nesta etapa, e tendo em vista as rolhas de cortiça com tamanho específico que irão ser produzidas, as pranchas de cortiça são cortadas em determinados calibres. São feitos cortes em duas secções transversais, com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha desejada e sobre toda a espessura da prancha [11, 13].

- **Brocagem**

Pode ser feita de modo manual ou semi-automático, consistindo na perfuração das tiras de cortiça com uma broca, com o objectivo de obter um disco cilíndrico de cortiça sem deformações na sua superfície e com as dimensões desejadas. Os desperdícios desta fase são direccionados para o fabrico de outros produtos, tais como granulados para rolhas técnicas, ou produtos de cortiça aglomerada de baixo valor [11, 13].

- **Rectificação**

Processo mecânico em que as medidas do cilindro de cortiça são rectificadas de forma a obter as dimensões finais previamente especificadas para a rolha de cortiça, assim como uma regularização da sua superfície [11, 13, 15].

- **Lavação e pré-secagem**

Após a fase de rectificação é efectuada a lavação das rolhas. Esta etapa tem por objectivo limpar e desinfectar as rolhas e consiste em lavar as rolhas numa solução com peróxido de hidrogénio, hidróxido de sódio e ácido cítrico. Depois da fase de lavação, as rolhas são submetidas a uma pré-secagem com o objectivo de estabilizar a humidade, conseguindo assim uma melhoria das características da rolha enquanto vedante e minimizar o risco de contaminação microbiológica. Nesta etapa é necessária uma monitorização da concentração dos produtos químicos utilizados, assim como o tempo de actuação e a possível presença de resíduos de oxidantes na rolha [11, 13, 15].

- **Innocork[®]**

A migração de compostos clorados, exemplo do TCA, presente nas rolhas de cortiça sempre foi um dos desafios mais prementes da indústria corticeira. Com o intuito de solucionar esse problema a Cork Supply desenvolveu o processo Innocork[®], que para extrair o TCA e outros compostos orgânicos voláteis usa uma mistura de vapor de água, álcool etílico e condições de temperatura controlada. Através de interacções físico-químicas, fomentadas por condições de polaridade e temperatura, o TCA que se encontra na superfície da rolha é extraído com sucesso [16-17].

- **Secagem**

Após o processo Innocork[®] as rolhas são submetidas a um processo de secagem em estufa de forma a estabilizar a humidade. O teor de humidade pretendido para as rolhas de cortiça situa-se por volta dos $6 \pm 2\%$. Este valor minimiza a possível contaminação das rolhas por microrganismos.

- **Revestimento colorido**

A fase de revestimento tem por objectivo a melhoria da qualidade visual tornando a cor das rolhas mais uniforme, assim como visa aumentar a sua impermeabilidade. As rolhas são submetidas a um banho numa solução de revestimento em base aquosa, de seguida são secas num tambor inferior, para que haja a reticulação do filme [15].

- **Seleccção**

Esta fase, também denominada por escolha, consiste na separação das rolhas em classes diferenciadas tendo em conta a sua qualidade visual e tendo também como objectivo separar as rolhas com defeito. A escolha das rolhas pode ser efectuada electronicamente, recorrendo a máquinas, que com recurso a tecnologia laser fazem uma análise superficial da rolha procurando por defeitos. A selecção pode também ser feita por análise visual recorrendo a operadores experientes [11, 13, 15].

- **Marcação**

Com o objectivo de personalização das rolhas, mediante as exigências do cliente, estas são sujeitas a um processo de marcação. Os métodos mais comuns são o de impressão a tinta apenas nos topos da rolha e garantindo que esta é de qualidade alimentar. O outro método mais comum é a marcação a fogo, que pode ser aplicada em todo o corpo da rolha. Como parâmetro de controlo, é importante que a marcação seja visível e nítida [11].

- **Tratamento de superfície**

O tratamento de superfície consiste na aplicação de uma camada de revestimento à base de parafina e silicone. Esta fase tem por objectivo a lubrificação da superfície da rolha, possibilitando assim uma fácil inserção desta na garrafa e consequente extracção. Melhora ainda a capacidade da rolha como vedante e minimizando possíveis migrações [15].

- **Embalagem e transporte**

Após o tratamento de superfície, as rolhas são novamente sujeitas a um processo de selecção visual, são contadas e embaladas em sacos de polietileno cheios de SO₂ e seladas sob vácuo, minimizando-se desta forma o possível desenvolvimento microbiológico [11].

1.2.3 Revestimento colorido

O objectivo principal da aplicação de revestimento em rolhas de cortiça é a melhoria do aspecto visual da rolha. A CSP1 possui um equipamento principal de revestimento com capacidade para 45000 rolhas e ainda um equipamento piloto onde são desenvolvidos testes de afinação de cor.

As principais características de um revestimento para se obter um bom espalhamento são uma baixa viscosidade, condições de contacto favoráveis com o substrato, tal como um ângulo de contacto reduzido, uma velocidade de contacto elevada de forma a ser minimizar a presença de ar, e o conhecimento dos valores de γ_s e γ_l [18].



Figura 1.8- Equipamento Industrial de Revestimento da CSP1.

1.2.3.1 Cor

Diferentes comprimentos de onda, na gama do visível, dão-nos a percepção de diferentes cores. Nos compostos orgânicos coloridos, encontramos estruturas cromóforas, sendo que estes grupos específicos estão usualmente ligados a anéis aromáticos.

Alguns exemplos de grupos cromóforos são o grupo azo, nitro, azometina, carbonilo, azoxi, tio, nitroso e etenil. Outro grupo de moléculas que modificam a cor são as denominadas de auxocromos, estes tem a capacidade de intensificar a cor, incluem o grupo

hidroxil (-OH), o grupo amina (-NH₂) e o grupo aldeído (-CHO). Estes têm a capacidade de regular a solubilidade e as propriedades do filme [19].

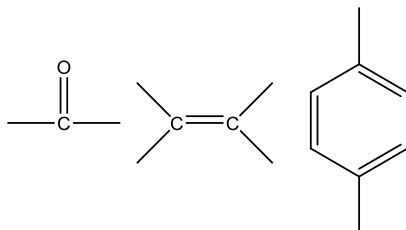


Figura 1.9- Exemplos de grupos funcionais de cromóforos.

1.2.3.2 Constituintes de uma tinta

Na formulação de uma tinta é possível destacar dois grupos principais de componentes, a fase contínua e a fase descontínua. Cada um destes grupos engloba diversos componentes, ainda que para a formulação de uma tinta não seja necessário coexistirem todos os componentes descritos.

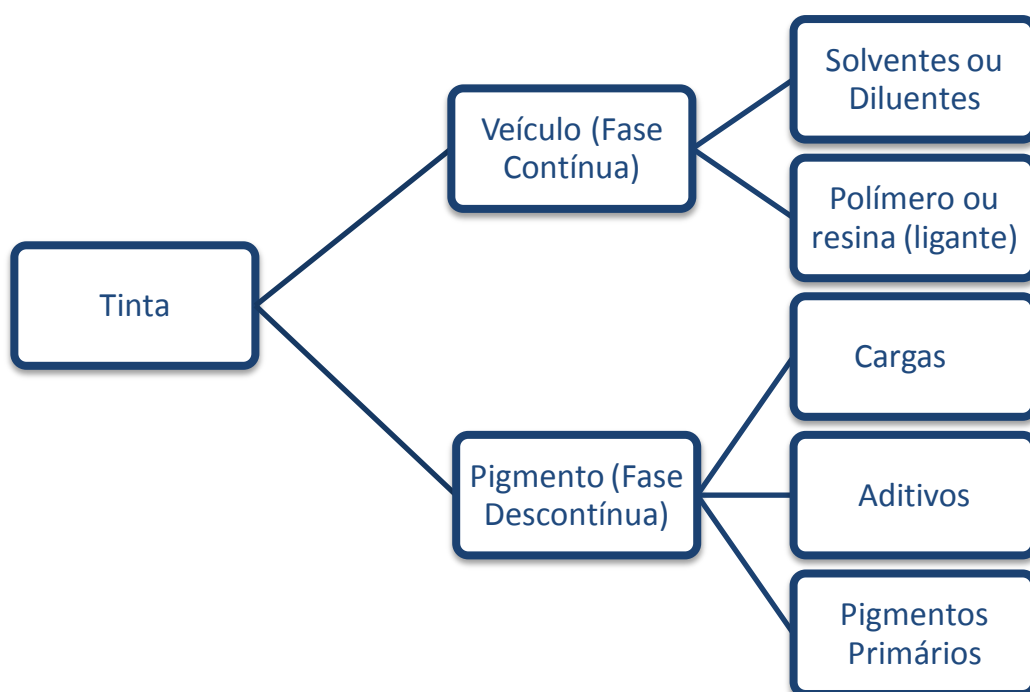


Figura 1.10- Constituintes de uma tinta.

Solvente - compostos (orgânicos ou água) que têm como principal função dissolver a resina, permitindo assim a posterior adição de pigmentos e cargas auxiliando na sua dispersão. Tem também efeitos na viscosidade da tinta, tornando-a menos viscosa permitindo a sua aplicação uma vez que os solventes são líquidos voláteis, estes irão evaporar após aplicação do filme. Normalmente os solventes não são utilizados individualmente mas sim em grupos de dois, três ou mais e a forma como eles se agrupam, para melhor dissolver as resinas, está relacionada com os parâmetros de solubilidade [20].

Polímero ou resina – As resinas, também denominadas de polímeros, são aquilo que se pode chamar de base da tinta. São elas que conferem a maior parte das propriedades à tinta, tais como: retenção de cor, brilho, dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência ao ataque químico e às intempéries. As resinas podem apresentar-se de duas formas, isto é, como resinas naturais ou resinas sintéticas. Algumas das mais comuns são o breu, o âmbar, resinas alquídicas, vinílicas, acrílicas, resinas epóxi, resinas de poliuretano entre outras [20].

Aditivo – Apesar de não excederem 5% da composição total da tinta, os aditivos têm um grande efeito sobre a sua formulação, ou seja certos aditivos têm uma especificidade muito grande, enquanto outros não. Apresentam uma multiplicidade grande de funções, provocando por vezes efeitos secundários quando utilizados em excesso ou de forma descontrolada. Um aditivo que funcione como bactericida pode actuar quando a tinta está armazenada ou então quando esta já se encontra sob a forma de filme sólido. A escolha e utilização de um aditivo requer um trabalho metódico e criterioso pois o aditivo pode funcionar como uma grande ajuda mas também pode criar sérios problemas [20].

Pigmento – Pigmentos são substâncias insolúveis que são dispersas nas resinas. São designados por pigmentos primários aqueles que mais contribuem para conferir opacidade, cor ou qualquer outra propriedade associada a pigmentos. O pigmento mais utilizado é o dióxido de titânio, isto porque as propriedades que ele confere são as mais procuradas em termos de estética. Em termos dos pigmentos que conferem cor, estes são divididos em pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos, sendo que os inorgânicos têm vindo a ser substituídos devido à legislação ambiental [20].

Cargas – São compostos de origem mineral, quimicamente inertes e podem ter as dimensões que o formulador desejar. A sua função principal é tentar reduzir os custos de produção uma vez que não são tão dispendiosos como os pigmentos e, actuando em conjunto, conseguem obter os mesmos efeitos que se atingem utilizando apenas os primários que são muito mais dispendiosos. Têm também outro tipo de funções que conferem uma melhoria das propriedades da tinta ao nível de cobertura e resistência às intempéries, entre outras [20].

Capítulo II Química-Física da Superfície

A caracterização de uma superfície quanto à sua molhabilidade é uma ferramenta importante na indústria dos revestimentos e tintas, permitindo avaliar o tipo de comportamento que esta terá em relação a determinado líquido. Em relação às rolhas de cortiça esta permite interpretar:

- Importância das características físico-químicas da superfície e do líquido.
- Caracterização do espalhamento do líquido na superfície.
- Optimização da quantidade de revestimento/tratamento aplicado.

2.1 Tensão Superficial

Quando um líquido encontra-se em contacto com outro fluído, seja ele um gás, é geralmente formada uma interface entre ambos. As características desta interface são diferentes das mesmas que são intrínsecas a ambos os fluidos. Isto deve-se às forças de coesão das moléculas no *bulk* serem partilhadas uniformemente, o que não acontece nas moléculas na interface pois estas não possuem moléculas adjacentes superiormente do mesmo fluído. As forças coesivas entre as moléculas do mesmo fluído na interface são mais fortes do que as forças de adesão partilhadas entre moléculas do líquido e as do meio em contacto com o líquido, dando origem ao fenómeno da tensão superficial [21]. Em termos de unidades, a tensão superficial pode ser definida como a energia necessária para criar uma área unitária de superfície.

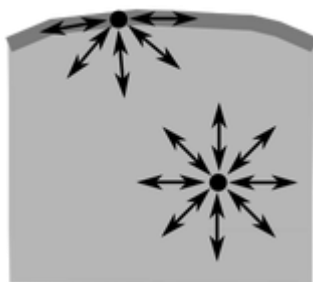


Figura 2.1- Demonstração do fenómeno de tensão superficial através de forças coesivas [22].

2.1.1 Métodos para a determinação da tensão superficial

Existem diversos métodos disponíveis para a determinação da tensão superficial de um líquido. A escolha do método a aplicar depende de diversos factores tais como a capacidade do operador, o grau de precisão exigido e, talvez o mais importante, o sistema em estudo. Em relação ao sistema, é necessário ter em conta a natureza da interface, assim como temperatura, pressão e intervalo de tensões superficiais expectáveis [23-24].

Os métodos apresentados proporcionam uma visão geral dos campos de aplicação, e são explicados os princípios básicos dos mesmos. O método de determinação da tensão superficial (γ) através da visualização do perfil da gota, tal como o Método da Gota Sessil será abordado no ponto seguinte, no âmbito da determinação do ângulo de contacto. Outros métodos em que a área de aplicação não abrange o tema em estudo, não foram referenciados.

- **Método do Tubo Capilar**

Este método baseia-se nas forças moleculares existentes na interface entre sólido e líquido, mais concretamente as forças de coesão (líquido-líquido) e as forças de adesão (líquido-sólido), e tendo em conta que a força que o líquido exerce sobre o capilar é tangente. Se o ângulo formado, θ :

$$\begin{aligned}\theta < 90^\circ & \text{ o líquido sobe o capilar,} \\ \theta > 90^\circ & \text{ o líquido desce o capilar.}\end{aligned}$$

A tensão superficial do líquido é calculada através da Equação 2.1 (adaptada de [25]):

$$\gamma = \frac{\rho g r}{2 \cos \theta}, \quad (2.1)$$

onde ρ (kg/m^3), representa a densidade do líquido, g (m/s^2) é a força gravítica, r (m) é o raio do capilar e θ o ângulo de contacto formado entre o líquido e a superfície do capilar. Para o cálculo da tensão superficial através deste método é necessário o conhecimento prévio do ângulo de contacto [23].

- **Método da placa de Wilhelmy**

Este método consiste na imersão parcial de uma placa suspensa verticalmente sob líquido, assumindo-se na interface um ângulo de contacto de 0° . A placa que se encontra ligada a uma balança é então emersa lentamente sob a superfície, sendo registada continuamente a força aplicada. Em imersão parcial a força registada, é igual à força da tensão superficial menos a impulsão da secção imersa da placa [25].

O cálculo da tensão superficial é demonstrado pela equação seguinte:

$$\gamma = \frac{F}{2(l+t) \cos \theta}, \quad (2.2)$$

onde, F (N) é a força exercida pela placa para formar o menisco com o líquido (medido pela balança), l (cm) é a largura da placa de espessura t (cm), e θ o ângulo de contacto [25].

Na medição de tensão superficial de líquidos altamente viscosos este método deve ser escolhido em detrimento do anel de du Noüy, pois estes causam força excessiva no anel [26].

De forma análoga, este método permite também calcular o ângulo de contacto, θ , se a tensão superficial do líquido for previamente conhecida. O cálculo dos ângulos de avanço e retrocesso é obtido através da alteração da profundidade de imersão da placa.

- **Método do anel de du Noüy**

Este método é aplicado através de um equipamento denominado Tensiómetro de du Noüy. Um anel de platina ligado a uma balança, é imerso no líquido em estudo, após estabilização, este é emerso lentamente, formando um menisco à superfície do líquido. É efectuada uma medição constante da força aplicada, que atinge um ponto de força máxima, $f_{máx}$, correspondente ao volume máximo do menisco, o que acontece momentos antes da ruptura do mesmo. Para a determinação da tensão superficial, o método de du Noüy requer o conhecimento prévio da densidade do líquido em estudo [23].

- **Método da máxima pressão de bolha**

Este método baseia-se na inserção de um capilar de raio conhecido a uma profundidade l no recipiente do líquido em estudo, sendo injectado um gás inerte a uma taxa constante, originando a formação de bolhas sucessivas. A pressão interna da bolha é

crescente até ao ponto em que o raio interno da bolha corresponde ao raio do capilar, atingindo o valor máximo, P_{max} , sendo registado pelo equipamento [27].

A tensão superficial é obtida através da Equação 2.3.

$$\gamma = \frac{(P_{max} - P_0)r}{2}, \quad (2.3)$$

onde, P_0 corresponde à pressão hidrostática no interior do capilar e r ao raio interno do capilar.

- **Método do peso da gota ou método do volume da gota**

Este método consiste na formação de uma gota na extremidade de um capilar, esta irá separar-se quando o seu volume for o suficiente para originar uma situação de instabilidade. É possível relacionar a tensão superficial do líquido com o peso da gota, através da seguinte equação [23]:

$$\gamma = \left(\frac{mg}{r}\right) \left[F\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)\right], \quad (2.4)$$

onde, mg corresponde ao peso da gota, r é o raio da extremidade em que a gota se une ao capilar, V é o volume, e F é um factor correctivo tabelado. Para a determinação do peso médio da gota, é necessário efectuar diversas medições, obtendo um peso total do líquido que será dividido pelo número total de amostras [23].

2.2 Energia Livre de Superfície

A energia livre de superfície é um parâmetro importante na caracterização de uma superfície sólida, mais concretamente em relação às suas propriedades adesivas. Este é um factor importante na produção de rolhas de cortiça que está sujeita às etapas de revestimento e tratamento.

A não existência de um método directo para a determinação da energia livre de superfície de uma amostra sólida torna a sua medição um processo trabalhoso e sujeito ao erro.

Para o cálculo deste parâmetro, através do conhecimento do ângulo de contacto, é necessário recorrer à Equação de Young. Em 1805, Young relacionou o ângulo de contacto e as tensões superficiais, presentes no equilíbrio entre uma pequena quantidade de líquido e uma superfície sólida [28].

A Equação de Young considera que a superfície sólida é lisa, homogénea e rígida, e que esta não reage química ou fisicamente com o líquido em contacto. O equilíbrio do sistema é descrito pela Equação 2.5 e está ilustrado na Figura 2.2 [29-30]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta_Y, \quad (2.5)$$

onde, γ_s (mN/m), corresponde à energia livre de superfície do sólido, γ_{sl} (mN/m), é a energia interfacial entre sólido e líquido, γ_l (mN/m), é a tensão superficial do líquido, e θ_Y é o ângulo de contacto de Young entre o líquido e a superfície sólida [30].

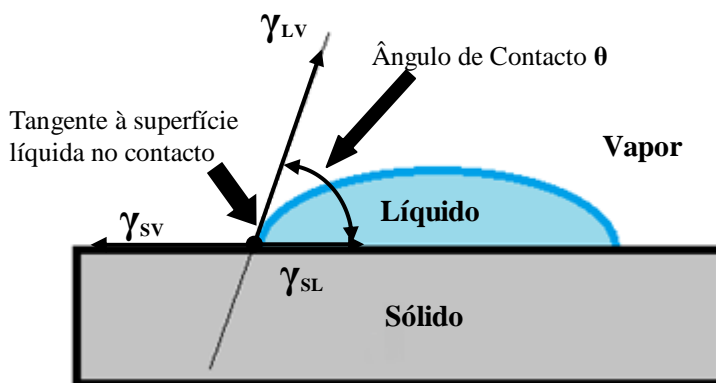


Figura 2.2- Representação esquemática do ângulo de contacto entre uma gota de líquido e uma superfície sólida (adaptado de [31]).

É necessária prudência na análise dos resultados obtidos, pois a determinação da energia livre de superfície está sujeita a erros na medição do ângulo de contacto, relacionados com as considerações do método de Young e no próprio cálculo, dependendo do método utilizado.

A determinação da energia de superfície de sólidos pode ser feita através de diversos métodos indirectos, de referir Owens-Wendt, Wu, EoS, Zisman, sendo que estes métodos diferem os modelos matemáticos utilizados, o campo de aplicação e o número de líquidos de teste necessários.

Os métodos mais utilizados, assim como a informação necessária à sua aplicação, estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Métodos para determinação da Energia Livre de Superfície (adaptado de [32]).

Método	Informação Obtida	Número Mínimo de Líquidos de Teste	Aplicação	Exemplos
Zisman	Tensão Superficial Crítica	2	Sólidos apolares	PE, PTFE, Ceras
Fowkes	Componente Dispersiva da ELS	1	Sistemas apolares	PE, PTFE, Ceras
OWRK (Owens-Wendt-Rabel e Kaelble)	Componentes Dispersiva e Polar da ELS	2	Universal	Polímeros, alumínio, revestimentos, vernizes.
Fowkes (Generalizada)	Componentes Dispersiva, Polar e de Hidrogénio da ELS	3	Questões Específicas sobre as propriedades da superfície	Polímeros tratados por plasma ou corona
Wu (Média Harmónica)	Componentes Dispersiva e Polar da ELS	2 (no mínimo um dos líquidos polar)	Sistemas de Baixa Energia	Soluções orgânicas, polímeros, pigmentos orgânicos
Teoria Ácido-Base	Componentes Dispersiva, Ácida e Básica da ELS	3	Questões Específicas sobre as propriedades da superfície	Sistemas biológicos
Teoria da Equação de Estado	Energia Livre de Superfície (ELS)	1	Universal	Polímeros, alumínio, revestimentos e vernizes

2.2.1 Método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

A Teoria de Fowkes (1964) considera dois princípios fundamentais, a adição e a média geométrica. Fowkes considerou que as forças superficiais que actuam num sistema são aditivas, sendo assim, a energia livre de superfície de um sólido é a soma de todas as

forças que actuam no sistema, por exemplo forças dispersivas, polares, ligações de hidrogénio, forças de indução e ácido base. Considerou ainda que, para cada tipo de força, o trabalho de adesão é obtido através da média geométrica das suas componentes [33]. Uma das limitações desta teoria reside em apenas considerar interacções do mesmo tipo (polares ou dispersivas) entre as fases, não tendo em conta, por exemplo interacções polares-dispersivas [34].

A Teoria de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) prosseguiu o trabalho desenvolvido por Fowkes, mas considerando que a energia livre de superfície e a tensão superficial, respectivamente, são a soma de ambas as componentes polar e dispersiva.

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p, \quad (2.6)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p, \quad (2.7)$$

onde, γ_l (mN/m) representa a tensão superficial do líquido, γ_s (mN/m) é a energia livre de superfície do sólido, γ_l^d e γ_l^p representam as componentes dispersiva e polar do líquido, sendo γ_s^d e γ_s^p as contribuições dispersiva e polar do sólido. Para descrever a interacção entre as duas fases (sólido/líquido), OWRK propuseram a seguinte equação [35]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right), \quad (2.8)$$

onde, γ_{sl} (mN/m) representa a energia livre interfacial entre sólido e líquido.

A Teoria de OWRK, permite calcular a energia livre de superfície de um sólido, sendo para isso necessária a utilização de pelo menos dois líquidos (polar/dispersivo), cujas tensões superficiais e componentes polar e dispersiva sejam conhecidas [29]. A combinação das Equações 2.5 e 2.8 permite obter a equação:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_l^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}, \quad (2.9)$$

cuja regressão linear de $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot (\gamma_l/\gamma_l^d)^{1/2}$ em função de $(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d})^{1/2}$ permite obter as componentes polar e dispersiva do sólido, e consequentemente a energia livre de superfície [35].

2.3 Ângulo de Contacto

Quando uma pequena quantidade de líquido é depositada numa superfície dá-se a formação de uma gota. O comportamento da gota de líquido está ilustrado na Figura 2.2, em que é possível observar que o ângulo de contacto θ é definido como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície líquida em contacto.

É possível considerar quatro situações diferenciadas de comportamento da gota tendo em conta o ângulo de contacto. Se o ângulo é inferior a 90° então o sólido é molhado pelo líquido, em que numa situação limite se θ se aproxima de zero, então o líquido espalha-se na superfície como um filme, molhando completamente a superfície. Se θ , é superior a 90° , o líquido não se espalha facilmente na superfície, sendo que para ângulos próximos de 180° o líquido não molha a superfície de contacto. Este comportamento encontra-se ilustrado na Figura 2.3.

Tomando como exemplo que o ângulo de contacto do sistema água/cortiça é de 84° , este está relacionado com a baixa afinidade da cortiça para com a água (hidrofobicidade) [2]. O ângulo θ decresce quase linearmente com o tempo, devido à penetração da água na cortiça e modificações de superfície.

Um tempo prolongado de contacto origina a diminuição do ângulo de contacto através da absorção do líquido no sólido [3, 25, 36].

O método de medição de ângulos de contacto mostra-se particularmente interessante na fase de revestimento de rolhas, pois através da medição de ângulos de contacto é possível avaliar a capacidade da tinta para espalhar ou penetrar a superfície da rolha, bem como é também possível obter a energia superficial total da amostra e as correspondentes contribuições polares e dispersivas [36].

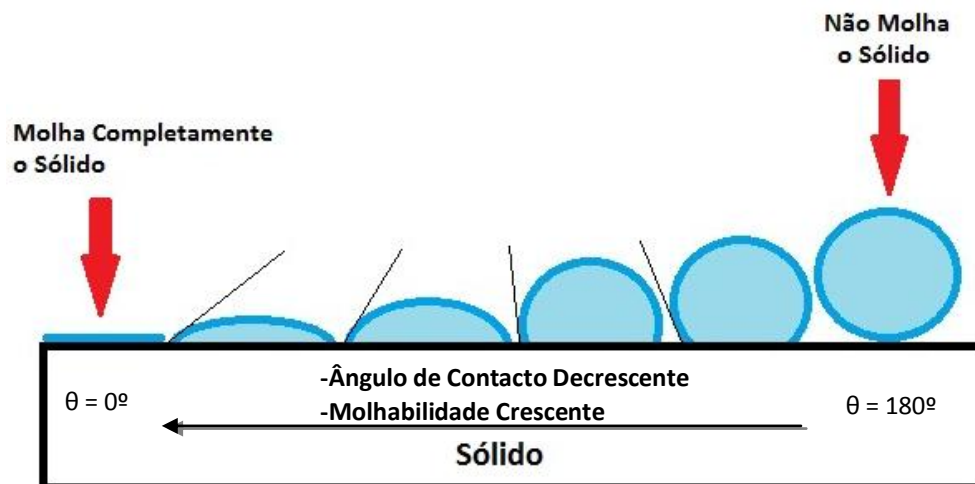


Figura 2.3- Variação do ângulo de contacto e comportamento da gota (adaptado de [31]).

2.3.1 Métodos para a medição de ângulos de contacto

Existem diversos métodos para a medição de ângulos de contacto. Actualmente a maior parte recorre a equipamentos capazes de determinar o ângulo de contacto automaticamente, tornando a sua aplicação relativamente simples, ainda assim a sua escolha depende de diversos factores. Os resultados obtidos devem ser analisados de forma ponderada, tendo em conta a estrutura do sólido e propriedades do líquido em estudo e possíveis erros de operação.

- **Método da gota Séssil**

Este método tem como base, a deposição através de uma seringa de uma gota do líquido em análise na superfície sobre a qual se deseja medir o ângulo de contacto. Ao ser adicionada mais quantidade de líquido à gota é possível determinar o ângulo de avanço. O procedimento inverso (retirar líquido à gota) é utilizado para a medição do ângulo de recuo [25].

A medição dos ângulos de contacto é feita através de uma câmara com capacidade de ampliação acoplada a um sistema de análise computadorizado que grava o momento de deposição da gota. Os equipamentos actuais possuem software que calcula automaticamente a tangente no ponto de contacto entre a superfície e a gota, θ .

Dependendo do líquido em análise, o sistema (gota e superfície) deve estar em ambiente fechado, para que a fase gasosa se encontre saturada, minimizando assim a possível evaporação do líquido e facultando uma medição mais exacta [25].

Algumas condicionantes na aplicação deste método devem ser tidas em conta, tais como a gota aplicada deve ser suficientemente grande para que a seringa não afecte a curvatura da gota, no caso de estar demasiadamente próxima da linha de contacto com a superfície [25].

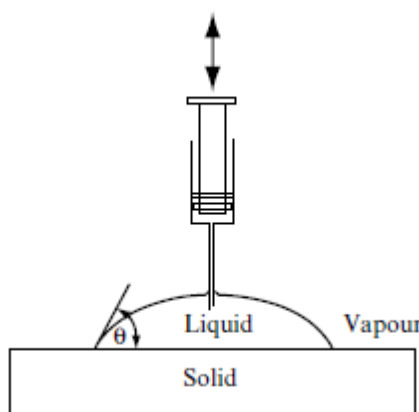


Figura 2.4- Representação esquemática do aparato experimental para o método da gota Sessil [25].

- **Método da bolha cativa**

Na aplicação deste método o sólido é imerso no líquido a temperatura controlada, através de uma seringa hermética é produzida uma bolha que é colocada em contacto com o sólido. O ângulo de avanço e de retrocesso é determinado através da contracção e expansão da bolha, respectivamente. A medição do ângulo de contacto é feita através de uma câmara com capacidade de ampliação acoplada a um sistema de análise computadorizado [25].

- **Métodos da Placa Inclinada**

Existem duas técnicas de aplicação do método, ambas usando a inclinação de uma placa para a determinação do ângulo de contacto.

Uma das aplicações deste método consiste em colocar uma gota do líquido numa placa. A inclinação da placa é aumentada até que a gota se mova, momento em que os ângulos de avanço e retrocesso podem ser obtidos. Este método requer uma recolha de

imagens contínua para a determinação do ponto ideal de medição e a mitigação de oscilações na placa que possam originar erros experimentais. Em comparação com outros métodos já referidos, não existe o problema de distorção da gota pela agulha e possibilita a medição de ambos os ângulos (avanço e retrocesso) simultaneamente. É necessário haver um compromisso entre uma inclinação suficientemente lenta para evitar oscilações da placa e suficientemente rápida para que a evaporação da gota não se revele um problema [25].

A segunda técnica apresenta semelhanças ao método de Wilhelmy, e consiste na imersão da placa no líquido, originando a formação de um menisco na interface. O ângulo de contacto é calculado através da noção de que ao inclinar a placa, o menisco será nulo quando a placa fizer um ângulo de $180^\circ - \theta$ com a superfície [25].

2.3.2 Factores que influenciam a medição do ângulo de contacto

Existem alguns factores que podem ter influência no resultado das medições dos ângulos de contacto, tais como características do líquido de teste e da superfície sólida, ou as propriedades do sistema.

Factores relacionados com as propriedades dos líquidos de teste são importantes na interacção com a superfície. Características tal como o volume molar, que influencia a acção de penetração do líquido, em fendas à superfície ou em zonas intermoleculares do sólido, originando o fenómeno de inchamento [29].

O tamanho e perfil da gota de líquido têm influência na determinação do ângulo de contacto. O ângulo de contacto deverá ser medido em ambos os lados da gota, no mínimo sete vezes, sendo feita uma média aritmética dos valores obtidos. O tempo de deposição da gota na superfície deverá ser o mais reduzido possível, de forma a evitar uma possível evaporação do líquido e consequente diminuição do volume pretendido [29, 37].

As propriedades da superfície, tal como a heterogeneidade/homogeneidade física e química influenciam a medição do ângulo de contacto, assim como qualquer impureza presente. Diferentes estruturas macromoleculares com grupos funcionais distintos que se encontram presentes na interface de contacto, podem originar erros na medição do ângulo de contacto, devido a diferentes interacções. Propriedades físicas como a rigidez ou a

duresa da superfície influenciam o contacto da gota com a superfície, podendo originar a deformação da gota ao entrar em contacto [29, 38].

Propriedades do sistema tal como a temperatura e a humidade podem influenciar os resultados obtidos para o ângulo de contacto, no entanto considerando as condições naturais de laboratório, as variações não deverão ser significativas [29].

2.4 Construção do *Wetting Envelope*

O *Wetting Envelope* é uma representação particular do comportamento de uma superfície sólida em relação à sua molhabilidade.

Com o conhecimento das componentes polar e dispersiva de uma superfície sólida, é possível obter uma curva no primeiro quadrante (i.e. $\cos\theta = 1$ quando $\theta = 0^\circ$), que irá começar na origem, atingir um máximo e finalizar em $y = 0$. Para um ângulo de contacto igual a 0, é assumido que existe um molhamento total da superfície. De forma análoga é possível construir o *Wetting Envelope* para diferentes ângulos, fornecendo uma informação mais completa sobre a molhabilidade de determinada superfície. Através do conhecimento da tensão superficial de um líquido e respectivas componentes polar e dispersiva, é possível prever se o líquido em questão irá molhar o sólido e de que forma este fenómeno irá acontecer [39-40].

O *Wetting Envelope* de uma superfície é uma ferramenta particularmente interessante, pois possibilita a sua aplicação com os mais diversos líquidos, de uma forma generalizada. Não existe a necessidade de cálculos adicionais, apenas o conhecimento das componentes polar e dispersiva do líquido em estudo.

O trabalho de adesão, W_A , é definido pela equação de Young-Dupre [25]:

$$W_A = \gamma_l(1 + \cos\theta), \quad (2.10)$$

de acordo com a teoria de OWRK, o mesmo trabalho de adesão definido por Young-Dupre pode ser calculado pela Equação 2.11:

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right), \quad (2.11)$$

assim, substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.10, igualando à Equação 2.11 e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} = \frac{\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}}{\gamma_l^p + \gamma_l^d}. \quad (2.12)$$

Considerando que,

$$\left(\sqrt{\gamma_l^d} \right)^2 = (\cos \theta)^2, \quad (2.13)$$

$$\left(\sqrt{\gamma_l^p} \right)^2 = (\sin \theta)^2. \quad (2.14)$$

A parametrização da Equação 2.12 origina um sistema de duas coordenadas (θ, φ) , em que:

$$r(\theta, \varphi) = \frac{2}{1+\cos\theta} \left(\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \cos \varphi + \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sin \varphi \right), \varphi \in \left[0, \frac{\pi}{2} \right]. \quad (2.15)$$

Como,

$$\sqrt{\gamma_l^d} = x = r \cdot \cos(\varphi), \quad (2.16)$$

$$\sqrt{\gamma_l^p} = y = r \cdot \sin(\varphi), \quad (2.17)$$

é possível expressar a componente dispersiva e polar do líquido, através da equação:

$$(\gamma_l^d, \gamma_l^p) = (r^2(\theta, \varphi) \cdot (\cos \varphi)^2; r^2(\theta, \varphi) \cdot (\sin \varphi)^2), \quad (2.18)$$

onde, o resultado será uma curva no primeiro quadrante com valores de γ_l^d no eixo das abcissas, e γ_l^p no eixo das ordenadas. A área no interior dessa curva, é denominada de *Wetting Envelope*.

Capítulo III Análise dos Efeitos do Envelhecimento Acelerado através de Métodos Espectroscópicos

3.1 Envelhecimento Acelerado

O objectivo de testes de envelhecimento acelerado é tentar prever as mudanças físico-químicas que ocorrem de forma natural num espaço reduzido de tempo. É possível criar um paralelismo entre as características finais do material após envelhecimento acelerado, que ocorre em algumas horas, e as que este iria possuir num período alargado de tempo.

Na produção de rolhas de cortiça, acontece por vezes existir um intervalo temporal entre a fase de revestimento e a fase de tratamento. Uma das formas possíveis de estudar quais as alterações físico-químicas da rolha ao longo do tempo é submeter a mesma a temperaturas elevadas por um determinado período de tempo de forma controlada. Os resultados obtidos de testes físico-químicos podem ser extrapolados de forma prudente para os possíveis efeitos de um envelhecimento natural [41-42].

O conceito de envelhecimento acelerado através de métodos térmicos é aplicado através da relação da temperatura com a velocidade de uma reacção química, expressa pela equação de Arrhenius (Equação 3.1).

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + Z, \quad (3.1)$$

onde, k é a constante da velocidade de reacção, E_a é a energia de activação da reacção, R é a constante dos gases perfeitos, T (K) a temperatura e Z é uma constante.

A relação entre o envelhecimento térmico e a equação de Arrhenius baseia-se na medição da velocidade de reacção através da alteração de propriedades da amostra a diferentes temperaturas. É feito um gráfico que relaciona o logaritmo das velocidades de reacção em função de $1/T$, sendo possível extrapolar a velocidade de reacção para a temperatura ambiente, ou para a temperatura de armazenamento do material em estudo.

Os resultados obtidos têm de ter em conta que o envelhecimento de um material depende de múltiplas reacções, e de que os valores obtidos para a E_a dependem da propriedade

avaliada. Estudos realizados com papel indicam que um tratamento de calor seco a 100°C durante 72 horas equivale a 25 anos de envelhecimento natural [43].

3.2 Métodos espectroscópicos

A espectroscopia estuda as interacções da radiação electromagnética com a matéria em função da frequência ou comprimento de onda. Os diversos métodos espectroscópicos são instrumentos importantes na análise quantitativa e qualitativa de amostras.

Os objectivos principais num procedimento analítico são a determinação da composição da amostra e a quantificação das espécies presentes. Os métodos espectroscópicos disponíveis actualmente permitem fazê-lo de uma forma simples, independentemente do estado físico da amostra, da sua quantidade e sem danificar o objecto de análise.

A determinação de estruturas é feita através da frequência, número de onda, ou comprimento de onda de radiação absorvida, emitida ou dispersa, por outro lado a quantificação é determinada pela intensidade da radiação.

O espectro electromagnético corresponde às diversas zonas de radiação electromagnética, estando também identificadas as diferentes técnicas e processos disponíveis para a sua determinação, como ilustrado na Figura 3.1.

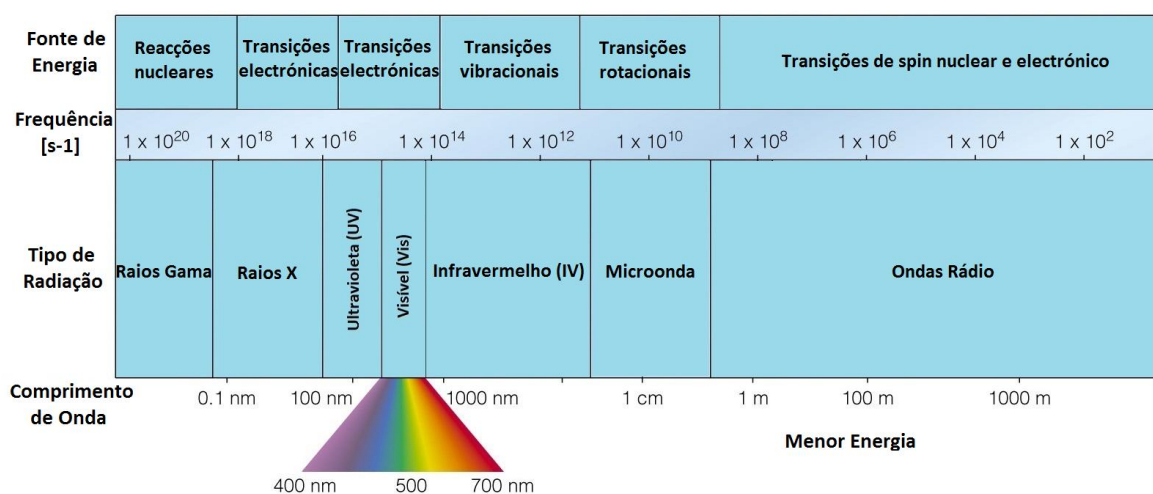


Figura 3.1- Espectro Electromagnético (adaptado de [44]).

3.2.1 Espectroscopia UV/Vis

A espectroscopia UV/Vis, apesar de não oferecer o mesmo detalhe de informação tal como infravermelho, continua a ser um instrumento importante na identificação de estruturas, e na quantificação das mesmas [45].

Um espectrofotómetro de UV/Vis consiste numa fonte de energia (radiação), um porta amostras (sólidos ou líquidos), um instrumento de dispersão e um detector.

A espectroscopia de UV refere-se em geral à ocorrência de transições electrónicas que absorvem na região do espectro electromagnético correspondente a comprimentos de onda entre os 200 e os 380 nm. A região correspondente ao espectro do visível (380-800 nm), onde também ocorrem transições electrónicas, é acessível através da mesma metodologia. No entanto, a sua utilização como instrumento de análise qualitativa e quantitativa de estruturas é mais discutível, pois a maioria dos compostos orgânicos é incolor, não absorvendo na região do visível [46].

A quantificação de radiação é expressa em termos intensidade de luz absorvida ou transmitida, ou pode ainda ser definida em logaritmo como absorvância (A), ou transmitância (T). Através da *Lei de Bouguer-Lambert-Beer* é possível relacionar a absorvância, com o logaritmo da divisão entre a luz incidente (I_0) na amostra e a luz que emerge desta (I), como é possível observar na Equação 3.2 [47]:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{100}{T(\%)} \right) = A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (3.2)$$

onde ε , representa o coeficiente molar de extinção, c é a concentração da amostra (g/l), e l é comprimento da amostra (cm).

3.2.1.1 Reflectância Difusa e função Kubelka-Munk

A lei de Bouguer-Lambert-Beer prevê que a luz incidente na amostra, não se perde devido a efeitos de reflexão ou difusão/espalhamento, no entanto esta suposição não é totalmente correcta, na medida em que existem perdas devido a ambos os efeitos, em amostras que não possuem uma superfície absorvente.

As perdas por reflexão são minimizadas à partida devido à utilização de amostras de referência, ou variando a espessura das amostras. As perdas por espalhamento devido a partículas são consideradas negligenciáveis em soluções moleculares dispersas. No entanto, para coloides ou sólidos, quando o comprimento de onda seja da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula, o efeito de dispersão não deve ser desprezado. Uma forma de minimizar este efeito é a utilização de um meio com um índice de refração similar para envolver as partículas [47].

A reflectância difusa é originada pela difusão na superfície e no interior de uma amostra sólida, sendo possível estabelecer uma relação entre o poder remitante da amostra, o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de difusão (S). Pode descrever-se a reflectância para uma amostra com espessura próxima de infinita através da função de *Kubelka-Munk* [47]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}, \quad (3.3)$$

onde, R_{∞} é a reflectância difusa. A obtenção da reflectância não é feita de uma forma directa, mas sim relacionando o valor de R_{∞} com uma amostra de branco como referência. A aplicação da Teoria de Kubelka-Munk permite caracterizar uma amostra em relação às suas propriedades ópticas, tal como o brilho, cor, reflectância e opacidade.

3.2.2 Espectroscopia FTIR

A radiação infravermelha encontra-se na região entre os $10000-100\text{cm}^{-1}$, esta é absorvida pelas moléculas e o seu efeito prático traduz-se em vibrações moleculares. Uma molécula possui diversos estados vibracionais, no entanto algumas destas vibrações estão associadas apenas a ligações particulares ou a grupos funcionais, tornando a sua identificação mais específica [48].

Ligações mais curtas (fortes) possuem vibrações a energias mais elevadas, o que se traduz num comprimento de onda mais pequeno, do que quando comparadas com ligações longas (fracas) [49].

Em termos quantitativos a absorção de IV, é apresentada como bandas de intensidade, classificando *s*, *m*, *w* e *v*, como forte, média, fraca e variável a intensidade de cada banda respectivamente.

Em espectrofotómetros de IV convencionais, o seu funcionamento é semelhante aos de UV, apenas variando a região de radiação electromagnética. Em espectrofotómetros mais actuais, é utilizado o método de Transformada de Fourier. Em termos práticos, o seu funcionamento consiste numa luz incidente que é dividida em dois feixes. Um dos feixes, ou mesmo ambos, atravessam a amostra, mas apresentam percursos diferentes, variando a distância percorrida. A recombinação dos feixes produz um padrão de interferências, sendo este a soma das interferências registadas por cada um dos feixes no seu percurso. O resultado prático deste processo denomina-se interferograma, que, após aplicação de Transformadas de Fourier, resulta num espectro da absorção da amostra em função do número de onda [49].

Os espectros de IV são bastante ricos em informação, a questão fundamental prende-se com uma análise correcta dos mesmos. Existem bandas características a quase todos os compostos orgânicos como é o caso das ligações C-H de alongamento, que possuem uma banda de absorção na região entre os 2900 e os 3100 cm⁻¹, mas em outros casos uma mesma ligação pode ter diferentes bandas, dependendo do modo vibracional em que esta se encontra. Existem duas áreas do espectro de IV relevantes para uma análise prévia, estas são a região dos 4000-1300 e dos 900-650 cm⁻¹. A primeira é característica de frequências de alongamento de grupos funcionais como OH, NH ou C=O, sendo denominada de região dos grupos funcionais. Regra geral a ausência de bandas nesta região pode ser significado da inexistência destes grupos funcionais, no entanto, a banda poderá ser de baixa intensidade, passando despercebida [48]. A segunda região (900-650 cm⁻¹) é característica de compostos aromáticos, assim sendo, a ausência de bandas pode indicar a inexistência desta classe de compostos. A região dos 1300-900 cm⁻¹, também conhecida como a impressão digital do espectro, é importante na análise global. Apesar da sua complexidade, devido ao elevado número de bandas, estas devem ser examinadas em conjunto com as outras regiões, permitindo uma interpretação correcta do espectro [46, 48].

A espectroscopia na região do infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR) é uma prática utilizada para a obtenção de espectros de amostras que devido ao seu

estado físico não é possível serem analisadas por FTIR convencional. Apesar da espectroscopia de IV permitir a análise de uma vasta gama de matérias, podendo estas ser sólidas, líquidas ou mesmo gasosas, em alguns casos a morfologia da amostra não é a adequada para a técnica de IV, tal como acontece em amostras de maior espessura. A espectroscopia por ATR permite a análise de amostras de maior espessura e densidade, sem necessidade prévia de tratamento destas. A base desta técnica consiste em que quando um feixe de radiação incide na amostra é reflectido, estando o ângulo de incidência relacionado com o feixe incidente. O feixe penetra na amostra, estando associado a uma radiação de penetração, este irá perder energia no comprimento de onda em que o material absorver. O espectrofotómetro fornece um gráfico, em que a radiação atenuada está em função do comprimento de onda, dando origem às bandas de absorção do material [50-51].

Relativamente a bandas características da cortiça, estas encontram-se relatadas na literatura, com picos nos $2926\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ correspondente a ligações C-H da cadeia alifática da suberina, nos 1749cm^{-1} referentes aos grupos ester da suberina, nos 1635 e 723cm^{-1} para $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ e bandas nos $1067\text{-}1513\text{cm}^{-1}$ correspondente a ligações C=C do segmento aromático da lenhina. As bandas de comprimentos de onda $1464, 1241$ e 1157cm^{-1} observadas são também pertencentes à suberina. A banda presente nos 1033cm^{-1} corresponde a um alongamento da ligação C-O [52-53].

3.2.3 Espectroscopia FT-Raman

A espectroscopia de FT-Raman, ao contrário da FTIR que consiste na radiação absorvida, baseia-se na dispersão da luz incidente sobre a amostra, fornecendo informação sobre as transições vibracionais e rotacionais das moléculas.

Quando a luz monocromática com uma dada energia, usualmente um laser, incide na amostra, os prótons que a constituem podem ser absorvidos, não interagindo, ou existe a possibilidade destes serem dispersos na mesma frequência. O espectro de Raman é uma representação da intensidade da dispersão em função da energia [54-55]. A técnica de Raman pode ser aplicada à maioria das amostras quer sejam orgânicas ou inorgânicas, e independentemente do seu estado físico. No entanto, o FTIR é o método mais convencional na determinação de estruturas, ainda que o Raman seja referenciado para a detecção de grupos funcionais ou para a análise de misturas [50].

Capítulo IV Material e Métodos

Este trabalho consistiu na optimização do revestimento polimérico das rolhas de cortiça. Para isso foram definidas duas partes do trabalho prático, uma primeira em que foram estudadas as propriedades de molhabilidade de rolhas de cortiça com diferentes revestimentos e uma segunda parte em que através de métodos espectroscópicos estudaram-se as alterações visuais e químicas das rolhas de cortiça quando sujeitas a um envelhecimento acelerado.

Na primeira secção deste capítulo apresenta-se a determinação do *Wetting Envelope* para rolhas de cortiça com diferentes revestimentos produzidas pela Cork Supply, que compuseram a amostra da parte prática deste trabalho.

Na segunda secção deste capítulo é abordada a metodologia que foi utilizada para a caracterização através de métodos espectroscópicos dos efeitos do Envelhecimento Acelerado a que as amostras foram sujeitas. Em ambas as secções é abordado o material e equipamento usado, assim como os métodos inerentes à sua utilização.

As amostras utilizadas neste trabalho prático foram gentilmente cedidas pela Cork Supply. O painel amostral consistiu em dez conjuntos de vinte rolhas cada, sendo cada um dos conjuntos de rolhas caracterizado pelo diferente tipo de revestimento/tratamento aplicado. As Amostras 1,2,3,4,8 e 9, são rolhas de cortiça com diferentes revestimentos poliméricos, sendo as Amostras 5 e 6 rolhas apenas lavadas e não revestidas. A Amostra 10 é uma rolha revestida com o mesmo produto da Amostra 3, mas que foi submetida a tratamento de parafina/silicone. A Amostra 7 é uma rolha natural sem revestimento, nem submetida a lavação, sendo o seu papel neste estudo de amostra de referência em alguns parâmetros.

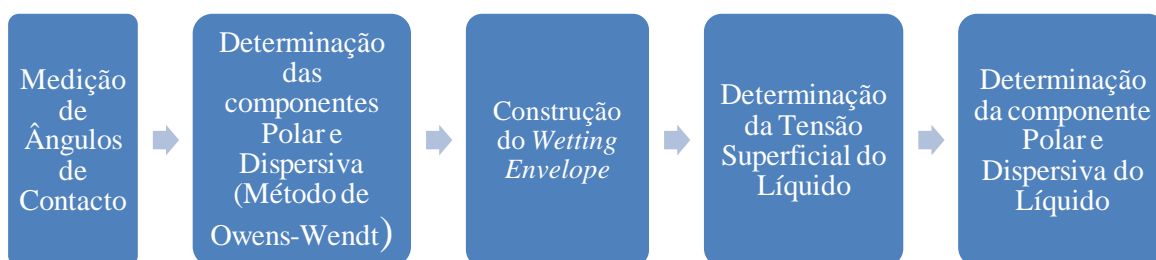
O painel amostral utilizado encontra-se descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Painel amostral utilizado na parte experimental.

Amostra	Produto de Revestimento	Codificação Interna
1	Tecnoquímica	
2	Hidrotopcork I	319
3	Covercork 08C	205
4	Acuacork Duo	406
5	Rolha Lavada	
6	Rolha Lavada (Novo Produto)	
7	Rolha Natural	
8	Acuacork	406
9	Hidrotopcork II	319
10	Covercork 08C com Tratamento	205

4.1 *Wetting Envelope*

A determinação do *Wetting Envelope* não sendo possível através de um método experimental directo, consiste numa sequência de práticas experimentais que permitem alcançar o resultado final. O esquema seguinte representa resumidamente a sucessão de práticas experimentais efectuadas:



4.1.1 Preparação das amostras de cortiça

Foram cortados 12 discos de base e topo de cada conjunto amostral, com $5\text{mm} \pm 1\text{mm}$ de espessura, de forma a serem efectuadas medições de ângulos de contacto. Apesar

de existir alguma variabilidade na espessura das amostras, esta não se mostra significativa, pois todas as amostras apresentaram uma espessura adequada para obter resultados uniformes de ângulos de contacto.

4.1.2 Medição de ângulos de contacto

A medição dos ângulos de contacto foi efectuada num DataPhysics OCA-20, usando o método da Gota Sésil. A deposição da gota foi feita utilizando uma seringa de precisão de 500 μ L (modelo DS500/GT), e recorrendo ao software SCA20, para visualização do perfil da gota e determinação do ângulo de contacto através do método de Laplace-Young. As medições foram efectuadas à temperatura ambiente, com Água Destilada, Formamida (Acros Organics-Republica Checa; pureza: 99,5%) e Diiodometano (Acros Organics-Reino Unido; pureza: 99%). O volume de cada gota foi de 3 μ m para Água Destilada e Formamida, enquanto para o Diiodometano, devido a impossibilidades de estabilização o volume da gota foi de 1 μ m. A velocidade de deposição de 1 μ m/s para todos os líquidos de teste.

Foram feitas duas medições em cada amostra (disco), para cada um dos líquidos, sendo que estas foram efectuadas em partes da rolha onde a superfície fosse homogénea e sem falhas.

O ângulo de contacto para cada amostra de cortiça foi calculado através da média entre os vários ensaios realizados.

Para os valores obtidos para os ângulos de contacto das diferentes amostras foram calculados desvios padrão, tendo sido obtido valores médios de 2.23, 2.95 e 3.14 para água, formamida e diiodometano, respectivamente. Os desvios padrão máximos encontraram-se entre o 4,1 para a água e 5,3 para a formamida. Devido à heterogeneidade da superfície em estudo, estes valores foram considerados como aceitáveis, para o cálculo das energias de superfície das diferentes amostras.

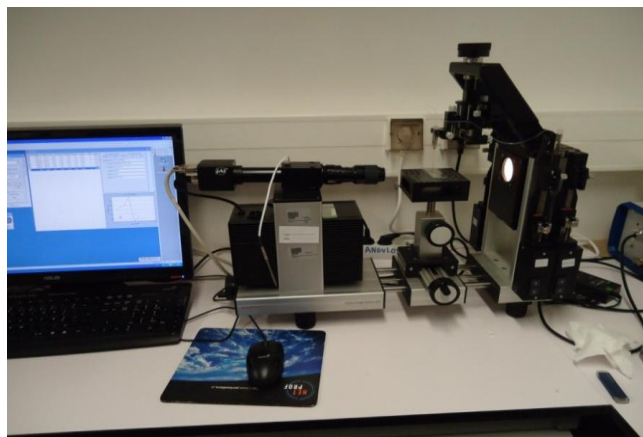


Figura 4.1- DataPhysics OCA-20 utilizado na medição de ângulos de contacto.

4.1.3 Determinação das componentes polar e dispersiva (Método de OWRK)

As componentes polar e dispersiva de cada conjunto de amostras foram obtidas directamente através do software do equipamento, SCA20. Para tal, foram utilizados os dados das componentes polar e dispersiva da tensão superficial dos líquidos referidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Componentes Polar e Dispersiva dos líquidos utilizados.

Líquido	γ_l (mN/m)	γ_l^d (mN/m)	γ_l^p (mN/m)
Água(Ström et al.) [56]	72,80	21,80	51,00
Formamida (Janczuk et al.) [57]	58,40	38,59	19,81
Diiodometano (Fowkes) [58]	50,80	48,50	2,30

O cálculo das componentes polar e dispersiva das amostras foi também efectuado através do programa EXCEL do Microsoft Office 2007, utilizando uma regressão linear da Equação 2.9, tendo sido confirmados todos os cálculos efectuados pelo SCA20.

4.1.4 Metodologia de construção do *Wetting Envelope*

A base matemática para a construção do *Wetting Envelope* encontra-se descrita no **Capítulo 3.4**. Os cálculos foram efectuados no programa EXCEL do Microsoft Office 2007, visto o software SCA20 apenas permitir o cálculo do mesmo para os ângulos de

contacto de 0°, 10°, 20° e 30°. Para a obtenção do *Wetting Envelope* aplicou-se uma regressão não-linear, em que:

$$x = \gamma_l^d = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2} \left(\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \cos\varphi + \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sin\varphi \right)^2 (\cos\varphi)^2, \quad (4.1)$$

$$y = \gamma_l^p = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2} \left(\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \cos\varphi + \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sin\varphi \right)^2 (\sin\varphi)^2, \quad (4.2)$$

Foram efectuados cálculos para diferentes ângulos, de forma a melhor compreender-se as características de molhabilidade das diferentes amostras.

4.1.4.1 Tensão superficial das soluções hidroalcoólicas

O *Wetting Envelope* mostra-se uma ferramenta particularmente útil quando é possível fazer a relação entre as curvas de molhabilidade da superfície, com as componentes polar e dispersiva de um líquido específico.

Visto o objectivo do estudo centrar-se na optimização das características de rolhas de cortiça para engarrafamento de vinhos, foram escolhidas três soluções alcoólicas de etanol para situar no *Wetting Envelope*, de forma a ser feita uma aproximação razoável aos diferentes vinhos que são engarrafados.

4.1.4.2 Preparação das soluções hidroalcoólicas de 10%, 12% e 14% de Etanol

Foram preparadas três soluções hidroalcoólicas de Etanol a 10%, 12% e 14%, com um volume total de 250mL, sendo que a sua preparação foi similar, apenas os volumes medidos de etanol puro diferiram.

A solução alcoólica a 10% foi preparada medindo-se 25mL de Etanol da marca Panreac (densidade de 0,79 e pureza de 99,5%) para uma proveta de 250 ± 2 mL, onde se fez o volume total com água destilada.

As densidades das soluções alcoólicas foram determinadas utilizando um densímetro, e comparadas com as presentes na literatura.

Os volumes de etanol medidos, assim como os valores registados para as densidades encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Volume de etanol e densidades das soluções hidroalcoólicas ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Solução Hidroalcoólica (250mL)	$V_{\text{etanol}}(\text{mL})$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{Tab}} \text{ (g/cm}^3\text{)[59]}$
Etanol 10%	25	0,983	0,980
Etanol 12%	30	0,980	0,979
Etanol 14%	35	0,975	0,975

4.1.4.3 Determinação da tensão superficial das soluções hidroalcoólicas

A determinação da tensão superficial das soluções alcoólicas foi efectuada num tensiómetro (DST9005 da NIMA Technology). A metodologia seguida foi a mesma para as três soluções alcoólicas. O registo dos valores da tensão superficial do líquido foi feito pelo programa NIMADST e o registo da temperatura foi efectuado pelo programa THERMSTAR instalado com o equipamento.

O método escolhido para a determinação foi o anel de du Noüy, visto ambos os outros métodos que foram utilizados (Placa de Wilhelmy e Placa de Papel) não se mostrarem adequados. O método da placa de papel não é adequado para soluções com viscosidade tão reduzida como as utilizadas, uma vez que a placa de papel absorveu o líquido por capilaridade afectando as medições da tensão superficial. Os resultados obtidos para a Placa de Wilhelmy, revelaram-se mais afastados dos que constam na bibliografia, pelo que e atendendo aos resultados obtidos para o Anel de du Noüy estarem em concordância, foi este o método escolhido [60].

Cerca de 40mL da solução hidroalcoólica preparada previamente foram transferidos para o recipiente do tensiómetro até perfazer um volume considerado suficiente para a medição. Foi feita a ligação da circulação que controla a temperatura da solução, e esperou-se a estabilização da mesma ($T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

Foi inserida a densidade da solução no programa, e feita a escolha do método a utilizar. O anel de du Noüy foi aplicado e procedeu-se à medição das tensões superficiais, sendo que foram realizadas 5 medições concordantes para cada uma das soluções. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Valores obtidos para a Tensão Superficial.

Amostra	1	2	3
Solução Hidroalcoólica	Etanol 10%	Etanol 12%	Etanol 14%
Tensão superficial (mN/m)	45,28	45,97	44,27

4.1.4.3.1 Determinação das componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas

Para efectuar a determinação das componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas, foram medidos ângulos de contacto das soluções com três placas de alumínio, inox e vidro, cujas componentes da ELS eram previamente conhecidas. As medições foram efectuadas no equipamento DataPhysics (modelo OCA-20), e recorrendo ao software SCA20 para recolha e tratamento de dados.

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores das componentes das placas:

Tabela 4.5- Valores previamente calculados para placas de Alumínio, Inox e Vidro.

Placa	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)
Alumínio	33,32	32,26	1,06
Inox	33,9	31,41	2,49
Vidro	61,81	18,53	43,27

Para o cálculo das componentes, foi efectuada uma regressão linear, recorrendo à manipulação da Equação 2.8, tal que:

$$x = \frac{(1 + \cos\theta)}{(2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d})}, \quad (4.3)$$

$$y = \sqrt{\frac{\gamma_s^d}{\gamma_s^p}}, \quad (4.4)$$

através da linearização foi possível obter o seguinte gráfico para as soluções hidroalcoólicas, de onde foram retirados os parâmetros b e m :

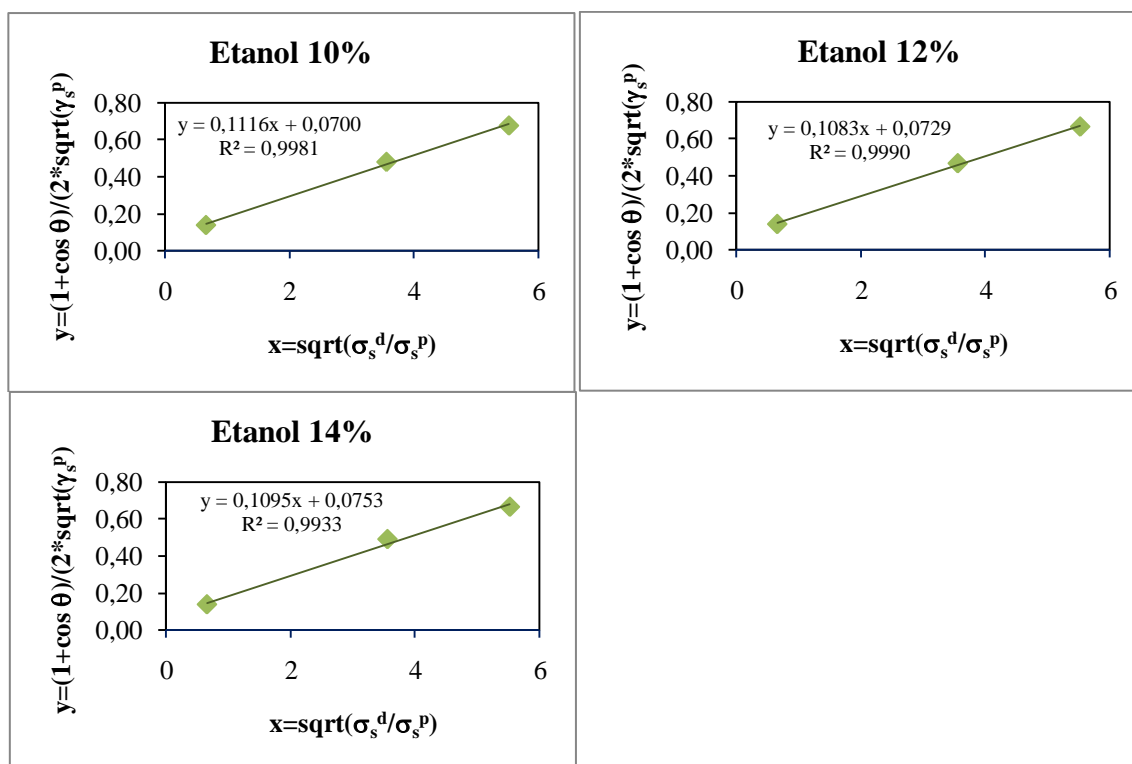


Figura 4.2- Regressão linear para o cálculo das componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas.

Recorrendo à Equação 2.8, aos valores medidos para a tensão superficial e às Equações 4.5 e 4.6 foi efectuado o cálculo das componentes polar e dispersiva da tensão superficial das três soluções hidroalcoólicas.

$$\gamma_l^d = m^2 \cdot \frac{\gamma_l}{m^2 + b^2}, \quad (4.5)$$

$$\gamma_l^p = \gamma_l - \gamma_l^d. \quad (4.6)$$

4.2 Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de métodos espectroscópicos

Os testes de envelhecimento acelerado foram efectuados segundo a Norma internacional ISO 5630-4:1986, que se refere ao envelhecimento acelerado de papel e cartão com tratamento de calor seco a 150°C.

As amostras foram secas numa estufa (MMM modelo Venticell) a $150 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$, por um período de $24\text{h} \pm 10\text{min}$, seguindo-se um período de 24h de secagem no exsiccador. Certificou-se que as amostras estavam longitudinalmente posicionadas na estufa, para uma secagem uniforme.

Para cada conjunto de amostras analisadas, foram feitos testes espectroscópicos antes e depois da aplicação do envelhecimento acelerado.



Figura 4.3- Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento (amostras na fotografia em ordem sequencial).

4.2.1 Preparação das amostras de cortiça

Foram cortados 3 discos de base e topo de cada conjunto amostral, com $5\text{mm} \pm 1\text{mm}$ de espessura, de forma a serem efectuadas os testes espectroscópicos, tendo sido repetido o processo para cada um dos métodos espectroscópicos.

4.2.2 Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de UV/Vis

Os testes de UV/Vis foram efectuados num espectrofotómetro UV/Vis (JASCO Modelo V-560) com uma esfera integradora (JASCO Modelo ISV-469), sendo que o tratamento de dados foi feito utilizando o programa Spectra Manager.

O padrão utilizado foi o sulfato de bário, tendo sido feita uma padronização antes de cada ensaio. A intensidade do espectro foi medida em termos de reflectância, tendo sido posteriormente parametrizada segundo o método de Kubelka-Munk, sendo o intervalo para o comprimento de onda 250-850nm.

Foram realizadas 3 medições à temperatura ambiente para cada amostra de cortiça, antes e depois de ser aplicado o envelhecimento.

4.2.3 Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de FTIR-ATR

Devido à escassez de informação obtida por UV/Vis em relação às estruturas moleculares presentes nas amostras, e às alterações provocadas pelo envelhecimento acelerado, foram feitos testes de FTIR-ATR.

Foram realizados dois ensaios para as Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois de envelhecimento, utilizando um espectrofotómetro FTIR (Bruker Optics Modelo Tensor 27) com o acessório de ATR (Golden Gate). Foi utilizada uma resolução de 4cm^{-1} , com 256 varrimentos tanto para a amostra como para o background, sendo o intervalo de comprimento de onda $4000\text{-}350\text{cm}^{-1}$. Os espectros foram determinados em transmitância em função do comprimento de onda, e o tratamento de dados realizado no programa OPUS.

4.2.4 Aplicação do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça e caracterização através de espectroscopia de FT-Raman

Os testes espectroscópicos de FT-Raman foram realizados no espectrofotómetro Bruker (Modelo RFS/100S). Foram efectuados 500 scans, com uma resolução de 4cm^{-1} e uma potência do laser de 200mW. O resultado foi um espectro de intensidade Raman em função de comprimento de onda e o tratamento de dados foi efectuado no programa OPUS. Foram realizados 2 ensaios para cada amostra, antes e depois de efectuado o envelhecimento acelerado, tendo sido testadas as Amostras 1,3, 7 e 10. Os espectros obtidos para as diferentes amostras foram normalizados através do método do vector, e a linha de base foi traçada iterativamente através de polinómios.

4.3 Determinação do teor de humidade das amostras de cortiça

O teor de humidade das amostras de cortiça foi determinado pelo método da estufa seguindo a Norma Internacional ISO 9727-3:2007, referente à determinação do teor de humidade em rolhas de cortiça. Pesaram-se as amostras numa balança (Mettler Toledo modelo AB204, $\epsilon = 1\text{mg}$), de seguida colocaram-se numa estufa (MMM modelo Venticell) a $103 \pm 0,3^\circ\text{C}$, por um período de $24\text{h} \pm 10\text{min}$. Após o período de secagem, estas foram colocadas num exsiccador, para estabilização de temperatura, e procedeu-se a nova medição de massa. As amostras foram novamente colocadas na estufa e retiradas após um período de $2\text{h} \pm 5\text{min}$, tendo-se efectuada medição de massa. O teor de humidade foi calculado pela Equação 4.7.

$$H = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100. \quad (4.7)$$

A diferença em todas as amostras entre as duas últimas medições de massa foi inferior a 10mg, validando a determinação do teor de humidade.

Capítulo V Discussão e Resultados

5.1 Construção do *Wetting Envelope*

O método escolhido para o cálculo das componentes polar e dispersiva de cada conjunto amostral foi o OWRK visto ter uma aplicação universal em termos de superfície e permitir o cálculo de ambas as componentes. Os valores obtidos para amostras estão resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Componentes Polar e Dispersiva das amostras de cortiça.

Cortiça	$\gamma_s^p(\text{mN/m})$	$\gamma_s^d(\text{mN/m})$	$\gamma_s(\text{mN/m})$
Amostra 1	0,80	10,40	11,20
Amostra 2	0,50	11,40	11,90
Amostra 3	0,60	12,00	12,60
Amostra 4	0,03	8,24	8,27
Amostra 5	7,50	8,20	15,70
Amostra 6	3,60	7,80	11,40
Amostra 7	0,30	14,00	14,30
Amostra 8	0,00	15,00	15,00
Amostra 9	0,60	16,50	17,10
Amostra 10	0,80	11,80	12,60

Os resultados obtidos para a ELS das amostras permitem concluir que todas as superfícies apresentam uma baixa energia de superfície ($<20\text{mN/m}$). Estes valores estão relacionados com a baixa molhabilidade das amostras de cortiça, pois para uma molhabilidade adequada, a energia de superfície do substrato deve ser superior à tensão superficial do líquido. Entre todas as cortiças analisadas, a Amostra 4 é a que apresenta uma ELS mais reduzida, com um valor de $8,27\text{mN/m}$, e consequentemente uma menor molhabilidade. No extremo oposto encontra-se a Amostra 9, com uma ELS de $17,10\text{mN/m}$, apresentando-se como a amostra com maior afinidade para ser molhada. Em relação às componentes polar e dispersiva das diferentes amostras, é possível observar que todas as amostras com excepção das rolhas branqueadas (Amostras 5 e 6) apresentam contribuições polares baixas ou quase nulas, este facto está relacionado com o carácter hidrofóbico das

rolhas de cortiça. É possível verificar que as Amostras 5 e 6 apresentam componentes polares mais significativas, este facto leva a concluir que a fase de branqueamento torna as rolhas mais predispostas a interagir com o revestimento polimérico a aplicar. De referir que a Amostra 5 apresenta melhores características de molhabilidade quando comparada com a Amostra 6, correspondente ao novo branqueamento utilizado.

Foram também realizados cálculos utilizando o método de Wu e EOS, recorrendo ao programa SCA20, os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Valores da Energia Superfície das Amostras 1-10 (Métodos OWRK, Wu e EOS obtidos a partir do SCA20).

Amostra	Método	γ_s	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	RQ	sChi
1	OWRK	11,31	10,38	0,94	0,8262	8,3116
	Wu	10,67	10,67	0	0,4080	12,7609
	EOS	11,95			0,8605	0,7868
2	OWRK	11,8	11,3	0,5	0,8821	5,6523
	Wu	10,5	10	0,5	0,5085	9,6704
	EOS	11,01			0,9134	0,5126
3	OWRK	12,6	12	0,6	0,8468	6,8138
	Wu	11,75	11,75	0	0,71	8,4621
	EOS	12,27			0,9984	0,1058
4	OWRK	8,23	8,21	0,02	0,6933	6,8747
	Wu	10,5	10	0,5	0,4793	8,1658
	EOS	10,70			0,8420	0,3869
5	OWRK	15,7	8,2	7,5	0,3610	7,8259
	Wu	20,97	13,29	7,69	0	8,8533
	EOS	21,19			0,4360	0,3901
6	OWRK	11,36	7,8	3,56	0,2530	4,9113
	Wu	17,24	11,90	5,34	0	5,6946
	EOS	17,35			0,7373	0,0564
7	OWRK	14,32	14,02	0,3	0,918	4,4172
	Wu	15,5	15	0,5	0,6239	8,2897
	EOS	13,93			0,9494	0,3063
8	OWRK	15,43	15,41	0,02	0,8685	4,9970
	Wu	15,5	15	0,5	0,6932	6,6936
	EOS	16,05			0,9443	0,0324
9	OWRK	17,33	16,64	0,68	0,8936	6,3083
	Wu	15,5	15	0,5	0,6159	10,7397
	EOS	16,18			0,9162	0,1213
10	OWRK	12,5	11,8	0,7	0,8437	7,95
	Wu	11,31	11,31	0	0,5061	12,3843
	EOS	13,52			0,8694	0,0711

Os resultados da energia livre de superfície obtidos para os três métodos são semelhantes com excepção dos resultados obtidos para as Amostras 5 e 6, referentes a cortiça lavada. Ainda assim é de realçar que o método de OWRK e Wu apresentam valores aproximados, diferindo mais significativamente nos valores da componente dispersiva. Embora o método de Wu seja considerado matematicamente mais exacto (utilização de médias harmónicas), os valores obtidos para OWRK foram considerados como os mais adequados à superfície em estudo, assim como os valores de erro obtidos foram mais aceitáveis. Os valores de erro podem ser justificados pela heterogeneidade da cortiça e pela dificuldade em obter condições de análise iguais para todas as amostras, assim como a utilização de 3 líquidos no estudo, fez com que os erros fossem mais elevados, mas permitiu valores de ELS mais exactos. O método EOS apresentou valores de erro consistentes, no entanto este método apenas fornece o valor da ELS, não sendo possível obter os valores das componentes polar e dispersiva.

Na Figura 5.1 é possível observar-se o *Wetting Envelope* da Amostra 1, obtido para ângulos de contacto de 0°, 45°, 90° e 120°.

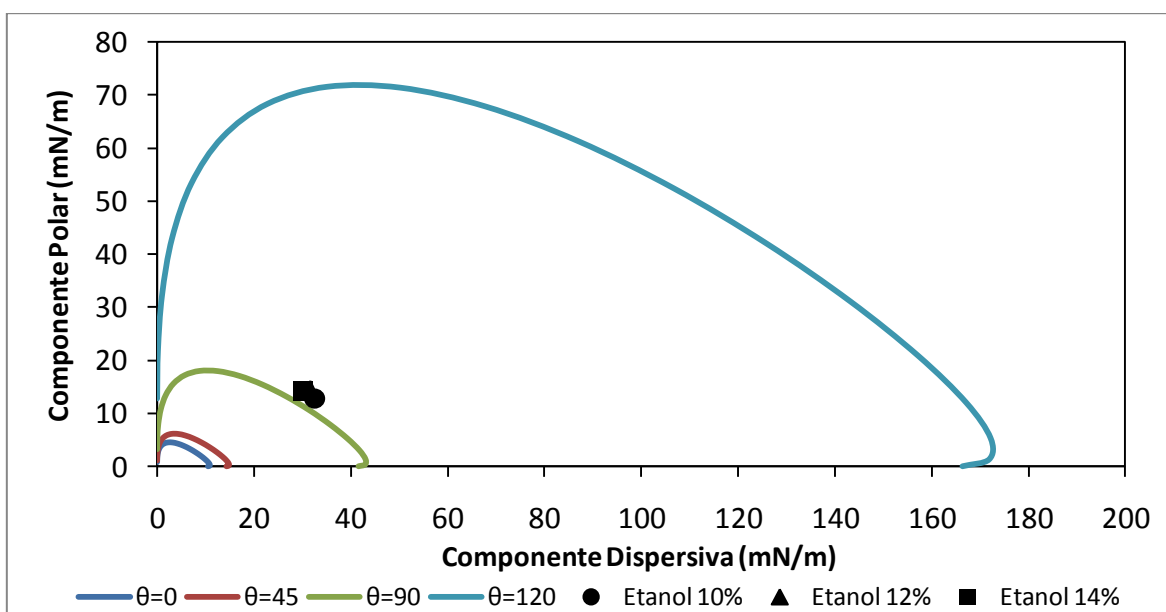


Figura 5.1- *Wetting Envelope* (Amostra 1).

É possível observar um efeito da componente dispersiva muito mais acentuado quando comparado com a componente polar, facto relacionado com o carácter hidrofóbico da cortiça, e com o polímero aplicado na fase de revestimento. Através do *Wetting*

Envelope para a Amostra 1 observa-se que esta possui pouca molhabilidade em relação às soluções alcoólicas testadas. Os pontos referentes às soluções encontram-se à direita da curva de 90°, indicando que não irá existir formação de filme à superfície. A distância dos pontos à curva de 120° indica que a amostra 1 se encontra no limite de molhabilidade.

Na Figura 5.2 é possível observar o *Wetting Envelope*, para a Amostra 6, que não esteve sujeita a revestimento, apenas a um processo de lavação.

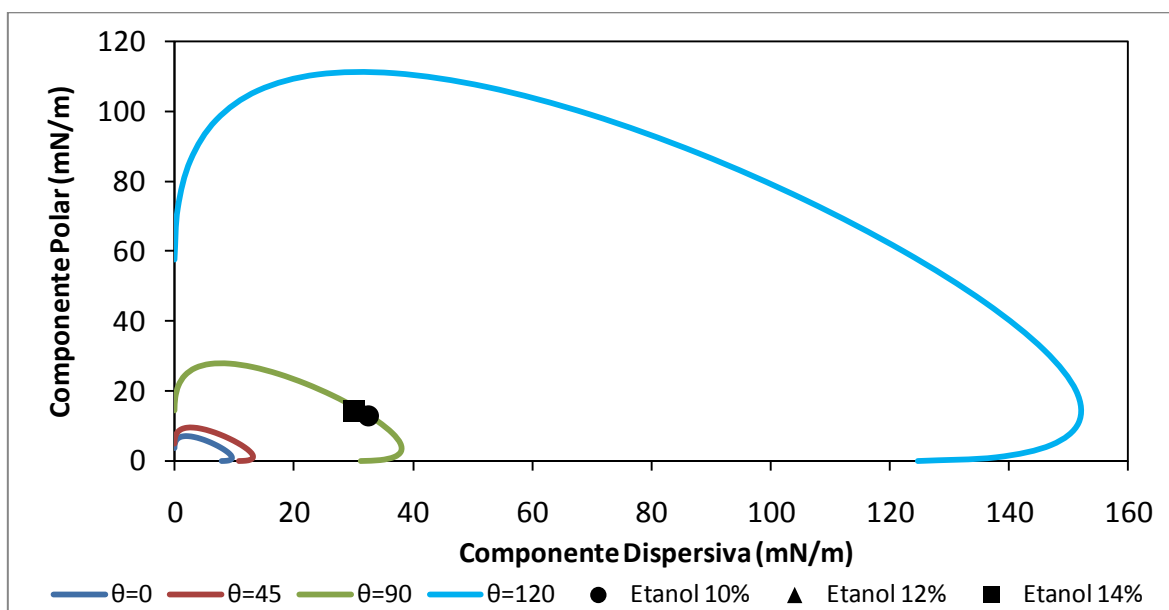


Figura 5.2- *Wetting Envelope* (Amostra 6).

Nesta amostra é possível observar-se uma contribuição da componente polar muito elevada, assim como a energia livre de superfície. O processo de lavação, além de desinfetar a superfície da rolha, tem a função de alterar a sua superfície em termos de cor, sendo isto feito através da alteração química da lenhina e da suberina, o que terá influência na componente polar.

Neste caso vê-se claramente o duplo efeito que a fase de lavação tem, além de permitir desinfetar a rolha, permite elevar a energia livre de superfície, tornando-a mais compatível com a fase de revestimento que se segue.

Comparando a Amostra 5 e 6, em relação à energia livre de superfície, é possível afirmar que o novo produto de lavação baixou a ELS, conferindo uma pior molhabilidade à rolha, facto que pode reflectir-se na fase de revestimento.

Na Figura 5.3 é possível observar o *Wetting Envelope* da Amostra 7 (rolha de cortiça natural), podendo constatar-se uma componente dispersiva bastante elevada, facto que está relacionado com o carácter hidrofóbico da cortiça natural, devido em grande parte à suberina que a constitui.

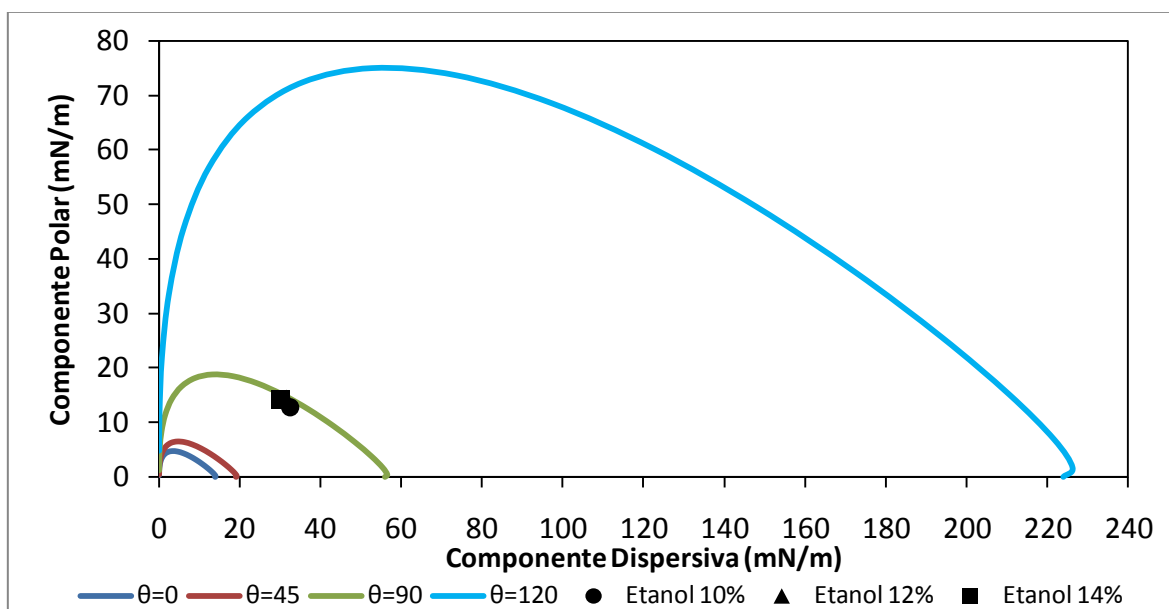


Figura 5.3- *Wetting Envelope* (Amostra 7).

Os valores obtidos para as componentes polar e dispersiva das soluções hidroalcoólicas de etanol, encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Componentes Polar e Dispersiva da Tensão Superficial das soluções hidroalcoólicas.

Solução Hidroalcoólica	γ_l^p (mN/m)	γ_l^d (mN/m)
Etanol 10%	12,78	32,50
Etanol 12%	20,47	25,50
Etanol 14%	14,14	30,13

Com a obtenção das componentes polar e dispersiva, foi possível localizar cada um dos líquidos nos *Wetting Envelope* elaborados previamente. Nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 é possível observar os *Wetting Envelope* para 0° , 90° e 120° e a relação entre as curvas de molhabilidade de cada uma das amostras e os diferentes líquidos.

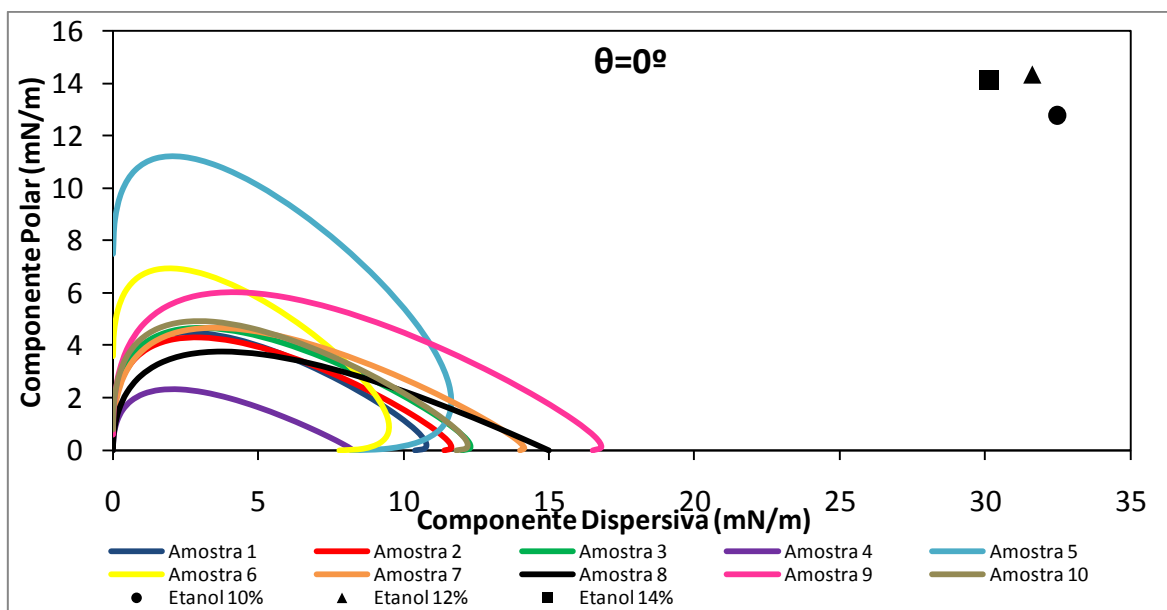


Figura 5.4- *Wetting Envelope* para ângulos de contacto de 0° .

Na Figura 5.4 é possível observar que para nenhuma das superfícies existe uma molhabilidade total com os líquidos em questão. Entre as diversas amostras, note-se que a Amostra 4 (Acuacorkduo CK-08C) é a que apresenta menor molhabilidade, por outro lado a Amostra 9 (Hidrotopcork II) é a que apresenta mais afinidade para o espalhamento das soluções hidroalcoólicas.

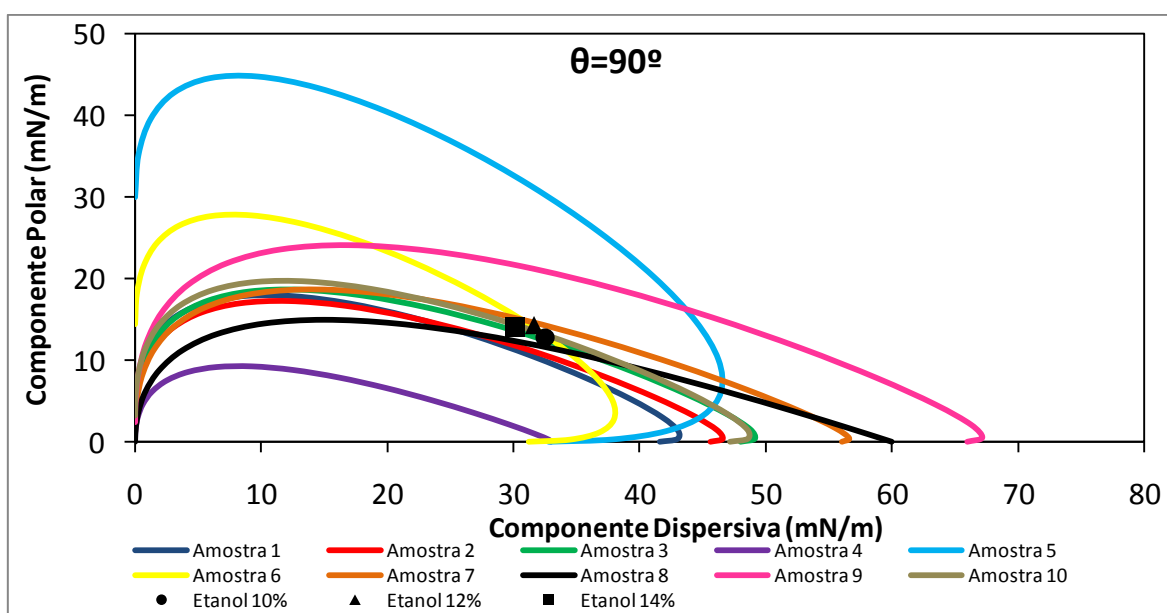


Figura 5.5- *Wetting Envelope* para ângulos de contacto de 90° .

Na Figura 5.5 está representado o *Wetting Envelope* para ângulos de 90°, em que o seu significado prático pode ser descrito como uma situação limite de molhabilidade, nomeadamente as amostras cujos pontos das soluções se encontram dentro das curvas irão molhar em maior extensão. Através da figura é possível constatar que as Amostras 1,2,3,8 e 10 apresentam boa impermeabilidade em relação aos líquidos de teste, e que todas as amostras com excepção da 5 e 6 possuem um perfil de curva com preponderância da componente dispersiva. Este facto está relacionado com o carácter hidrofóbico da cortiça, e que quando sujeita à fase de revestimento, esse carácter é acrescido. As Amostras 5 e 6 referentes a rolhas lavadas que não foram sujeitas à fase de revestimento, têm um perfil de curva quase simétrico em relação a ambas as componentes. O carácter polar destas amostras está relacionado com a menor quantidade de lenhina e suberina, o que proporciona à rolha uma maior afinidade com os líquidos em teste. A Amostra 5 apresenta um *Wetting Envelope* mais abrangente do que a Amostra 6, este facto pode ter influência na fase de revestimento e na interacção da superfície com a tinta aplicada.

A Amostra 7 referente a uma cortiça natural sem revestimento apresenta maior molhabilidade em relação às amostras revestidas, sendo visível através da figura, o efeito impermeabilizante que o revestimento tem sobre a rolha. As Amostras 3 e 10, correspondem a rolhas de cortiça revestidas como mesmo produto, sendo que a Amostra 10 foi posteriormente sujeita à etapa de tratamento com parafina e silicone. Este tratamento é aplicado para facilitar a inserção das rolhas no gargalo e consequente desengarrafamento. Apesar de a parafina conferir uma hidrofobicidade adicional à rolha, as diferenças observadas através do *Wetting Envelope* não foram significativas, sendo as curvas semelhantes em relação ao perfil. Este facto é um indício de que neste caso o tratamento de parafina não contribuiu para a impermeabilidade da amostra de forma significativa. É necessário no entanto ter em conta que a fase de revestimento das amostras é um processo feito manualmente, em que as dosagens aplicadas poderão não ser exactamente iguais, assim como a variabilidade de quantidade de revestimento absorvido em rolhas do mesmo lote. Outro facto que condiciona a análise dos resultados é a escassez de informação dos constituintes dos diversos revestimentos, sendo as Fichas Técnicas e de Segurança pouco elucidativas.

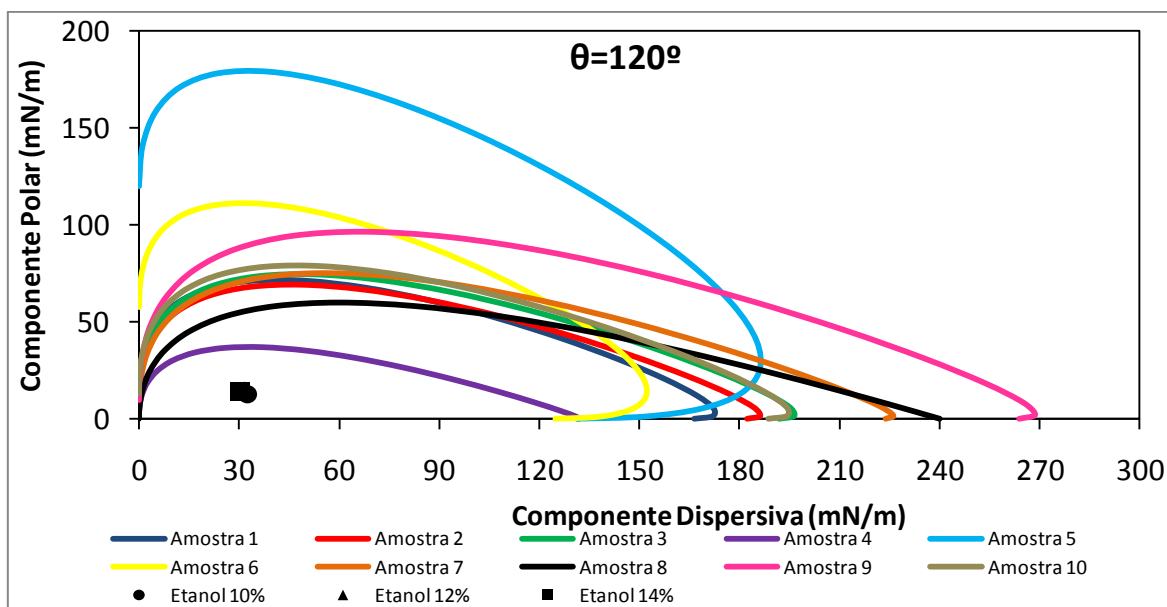


Figura 5.6- *Wetting Envelope* para ângulos de contacto de 120°.

Na Figura 5.6 está ilustrado o *Wetting Envelope* para ângulos de contacto de 120°, situação onde existe pouca afinidade entre o líquido e a superfície, podendo mesmo considerar-se que quase não existe molhabilidade.

Observa-se que os pontos das soluções hidroalcoólicas situam-se no interior das curvas de todas as amostras, o que em termos práticos significa que todas elas iriam ter alguma molhabilidade. A extensão da mesma é inversa à proximidade dos pontos com a curva de cada amostra.

5.2 Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça com métodos espectroscópicos

5.2.1 Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de UV/Vis

Os resultados da análise espectroscópica de UV/Vis para as Amostras 3, 6 e 7 encontram-se na figura 5.7.

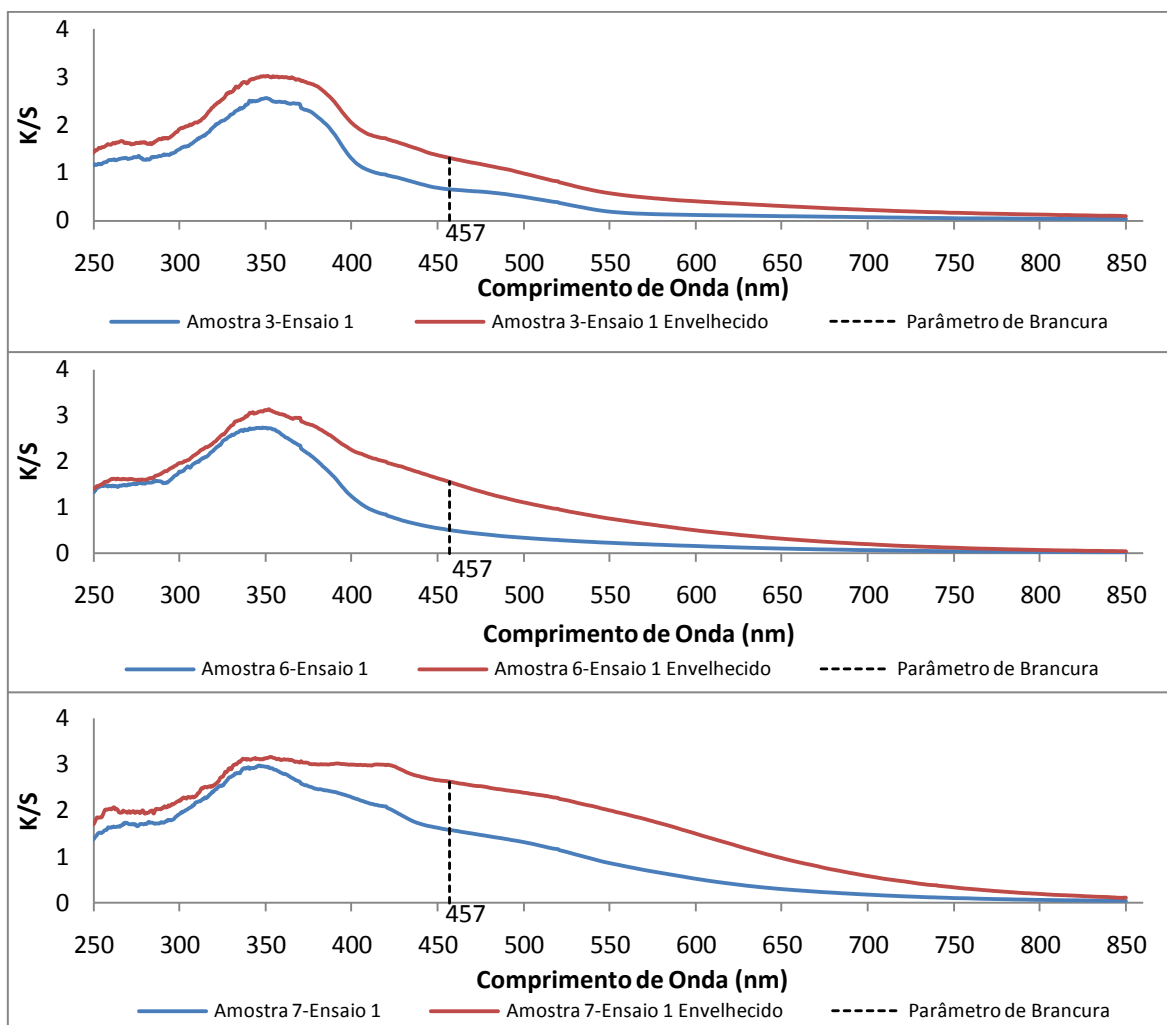


Figura 5.7- Espectros de UV/Vis (amostras 3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento).

De uma forma geral é possível referir que a quantidade de grupos cromóforos formados é baixa. As alterações de brancura foram quantificadas a 457nm, a este comprimento de onda específico, é possível comparar a brancura entre amostras antes e depois do envelhecimento acelerado. Através da análise dos espectros é possível observar que entre as amostras revestidas, a Amostra 1 foi a que obteve maior perda de cor, enquanto a Amostra 2 apresentou maior estabilidade. De referir que as amostras lavadas apresentaram uma variação elevada no parâmetro de brancura, isto deve-se à brancura inicial das mesmas ser mais elevada do que a das restantes amostras de cortiça. A alteração da cor pode ser quantificada pelo *Post Color Number* e este é definido pela Equação 5.1.

$$PCN = \left(\left(\frac{K}{S} \right)_{env} - \left(\frac{K}{S} \right)_{inicial} \right) \times 100, \quad (5.1)$$

onde $\left(\frac{K}{S}\right)_{env}$ corresponde ao valor de Kubelka-Munk a 457nm após envelhecimento e $\left(\frac{K}{S}\right)_{inicial}$ é o valor de Kubelka-Munk a 457nm da amostra inicial. A Tabela 5.4 resume os valores de PCN para as amostras de cortiça analisadas.

Tabela 5.4- Valores PCN (Amostras 1-7).

Amostra	PCN(%)
1	94
2	25
3	67
4	89
5	135
6	103
7	95

As Amostras 5 e 6 apresentaram os maiores valores de PCN, este facto é explicado pois estas amostras são ambas de cortiça lavada e não revestida, estando mais exposta ao envelhecimento, e possuíam uma cor inicial mais branca do que as restantes.

De entre as amostras revestidas a Amostra 2 foi a que apresentou menor PCN, evidenciando menor diferença de cor, antes e depois do envelhecimento. De referir que a Amostra 7, que corresponde a cortiça natural, apresentou um PCN elevado, e quando comparado com as amostras revestidas, é possível afirmar que estas possuem um efeito protector na superfície da rolha na possível formação de compostos cromóforos, e consequente alteração de cor.

Nas figuras 5.8 e 5.9 é possível observar a comparação entre os espectros das diferentes amostras, antes e depois do envelhecimento.

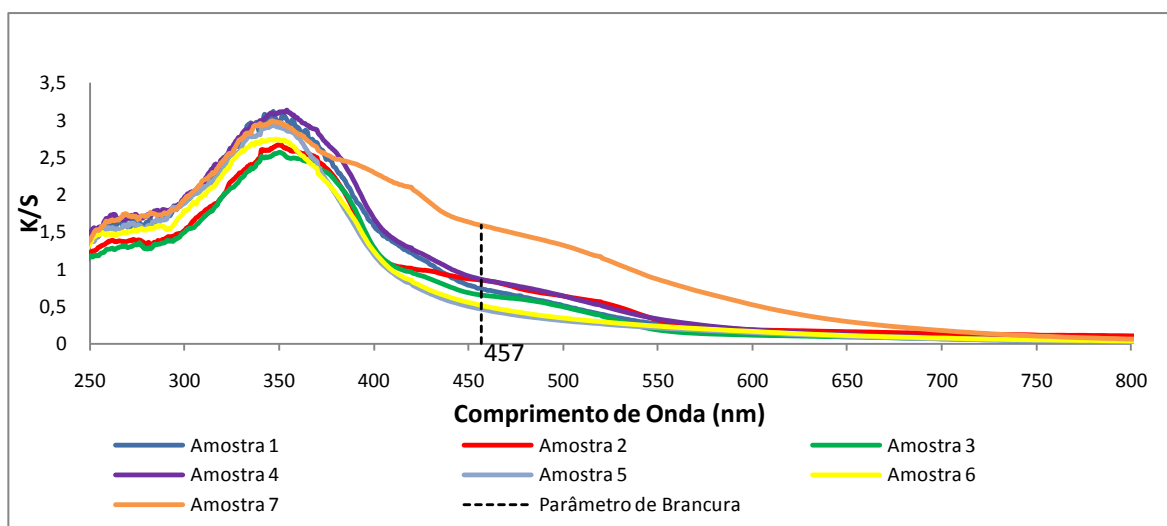


Figura 5.8- Espectros UV/Vis (Antes do Envelhecimento).

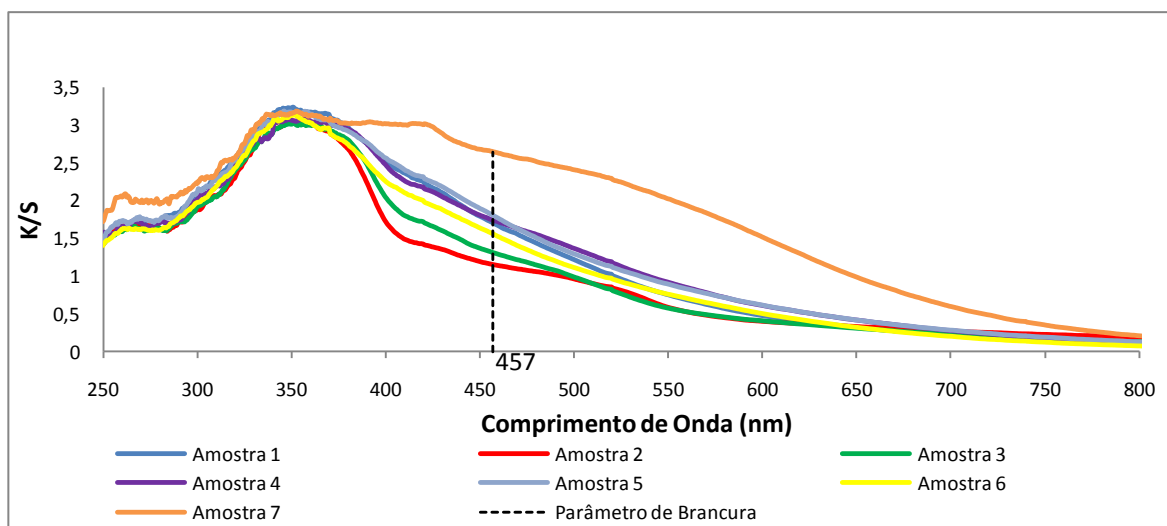


Figura 5.9- Espectros UV/Vis (Depois do Envelhecimento).

É possível observar a diferença do parâmetro de brancura da Amostra 7 em relação às restantes. Em relação a diferenças estruturais em termos de cromóforos, não é possível retirar conclusões alargadas dos espectros de UV/Vis obtidos. O espectro do visível abrange a região dos 700-400nm, e embora através dos espectros obtidos seja possível observar que é nessa região que existem maiores diferenças, também podemos identificar alterações noutras zonas do espectro. O pico principal em todas as amostras situa-se nos 350nm, a banda característica de cromóforos nesta região corresponde a estruturas com grupos C=O conjugados com grupos vinílicos ($>C=C-C=O$). Em estudos realizados com outros materiais lenhocelulósicos, a alteração de intensidade no pico dos 410nm e 500nm

está relacionada com produtos da degradação de lenhina e extractivos respectivamente [61]. É possível observar diferenças nos 420nm entre a Amostra 7 de cortiça natural e as Amostras 5 e 6 de cortiça lavada, em que após o tratamento com peróxido de hidrogénio dá-se a modificação de quinonas e a quebra de ligações C=O presentes na suberina e lenhina. A etapa de lavação promove a criação de grupos oxidáveis, termicamente instáveis, que quando sujeitos ao envelhecimento acelerado térmico originam a formação de grupos cromóforos.

Resultados semelhantes em relação a UV/Vis foram relatados na literatura para o papel [62], em que é referido que as principais causas de aparecimento de cor estão relacionadas com os processos de oxidação e degradação dos componentes maioritários, tal como produtos de condensação e fragmentos.

É possível atribuir o envelhecimento da rolha, e consequente alteração de cor na rolha à cortiça que não é coberta pelo revestimento. Apesar de o revestimento proporcionar uma protecção extra à cortiça e à degradação térmica, a não homogeneidade do revestimento permite a formação de cromóforos na estrutura da cortiça.

5.2.2 Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de FTIR-ATR

Com o intuito de uma melhor caracterização das alterações antes e após o envelhecimento acelerado, foram efectuados testes espectroscópicos de FTIR-ATR às Amostras 1,3,6 e 7.

Os espectros obtidos encontram-se ilustrados na Figura 5.10, estes foram normalizados segundo o método do Mínimo-Máximo para o pico 4, relativo a modos de estiramento de ligações C=O presentes nos componentes maioritários da cortiça.

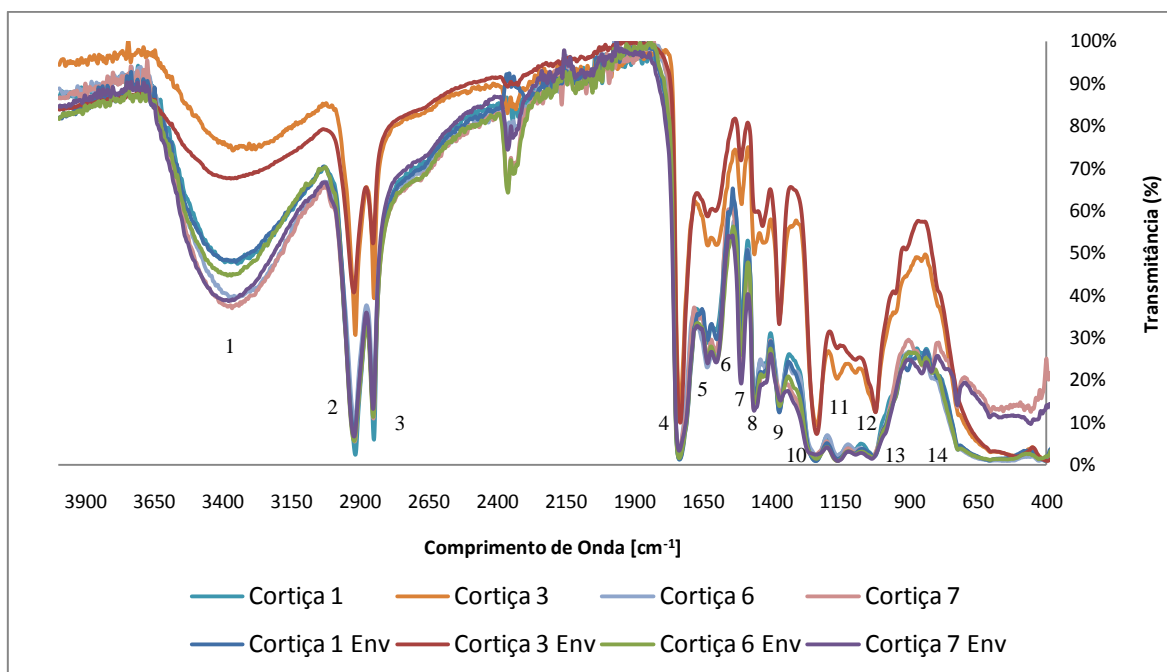


Figura 5.10- Espectros FTIR-ATR (Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento).

A Tabela 5.5 resume os picos mais relevantes detectados na análise do espectro de FTIR-ATR.

Tabela 5.5- Picos FTIR-ATR (Amostras 1,3,6 e 7 antes e depois do envelhecimento).

Pico	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 6	Amostra 7	Env 1	Env 3	Env 6	Env 7
1	3346	3363	3375	3366	3352	3371	3370	3379
2	2916	2916	2918	2920	2920	2922	2922	2922
3	2849	2849	2850	2850	2850	2852	2852	2852
4	1735	1733	1736	1736	1735	1733	1734	1736
5	1634	1631	1634	1633	1632	1633	1636	1632
6	1605	1601	1624	1602	1599	1624	1600	1600
7	1509	1508	1509	1509	1510	1510	1510	1510
8	1463	1462	1464	1464	1462	1458	1464	1463
9	1371	1371	1369	1367	1369	1371	1369	1367
10	1238	1235	1234	1242	1237	1235	1235	1238
11	1160	1161	1159	1159	1158	1159	1159	1157
12	1100	1100	1100	1097	1100	1100	1100	1101
13	1026	1020	1032	1033	1026	1021	1032	1033
14	719	717	719	721	719	715	719	721

A Figura 5.10 ilustra os espectros de FTIR-ATR obtidos para as diferentes amostras de cortiça, sendo os picos obtidos idênticos aos existentes na literatura. O pico 1 corresponde a modos de estiramento de ligações OH presentes em água, hemiceluloses ou celulose, sendo possível observar que todas as amostras possuem uma banda bem definida nesta região. No pico 1 as Amostras 1 e 3 não apresentam alterações antes e depois do envelhecimento, apesar de no espectro normalizado a Amostra 3 apresentar uma diferença entre bandas que está relacionada com a normalização, sendo que o valor das bandas é considerado semelhante. A Amostra 6 e 7 exibem um pequeno decréscimo na intensidade neste comprimento de onda, o que poderá estar relacionada com o decréscimo de polissacarídeos. Os picos 2 e 3 correspondem a modos de estiramento de ligações C-H alifáticas, que estão presentes em todos os constituintes maioritários da cortiça. É possível observar uma diminuição de intensidade do pico nas Amostras 1 e 3 relacionado com a diminuição de extractivos, assim como de polissacarídeos. Os pequenos aumentos registados na banda do pico 4 referem-se a grupos carboxil e ester presentes na constituição da suberina, comprovando o carácter de estabilidade desta macromolécula à temperatura testada. Na Amostra 3, observa-se um decréscimo de intensidade nos picos 5 e 6 relacionado com a decomposição de polissacarídeos, ceras e outros extractivos, assim como no pico 8, onde após envelhecimento, o pico desaparece. Todas as amostras apresentam um comportamento estável em relação a ligações C-H com deformações assimétricas presentes em todos os componentes da cortiça. A Amostra 7 apresenta um pico 14 bem definido relacionado com fragmentos $-(CH_2)_n-$. As Amostras 1 e 3 apresentam maior intensidade na região inferior do espectro, este facto deve-se a que esta zona do espectro FTIR está relacionada com absorções de alcanos alifáticos e ramificados e grupos vinil que se encontram presentes na formulação da maioria dos revestimentos. É possível observar que em relação a esta região não existe alterações significativas antes e depois do envelhecimento, o que poderá indicar uma boa estabilidade do revestimento.

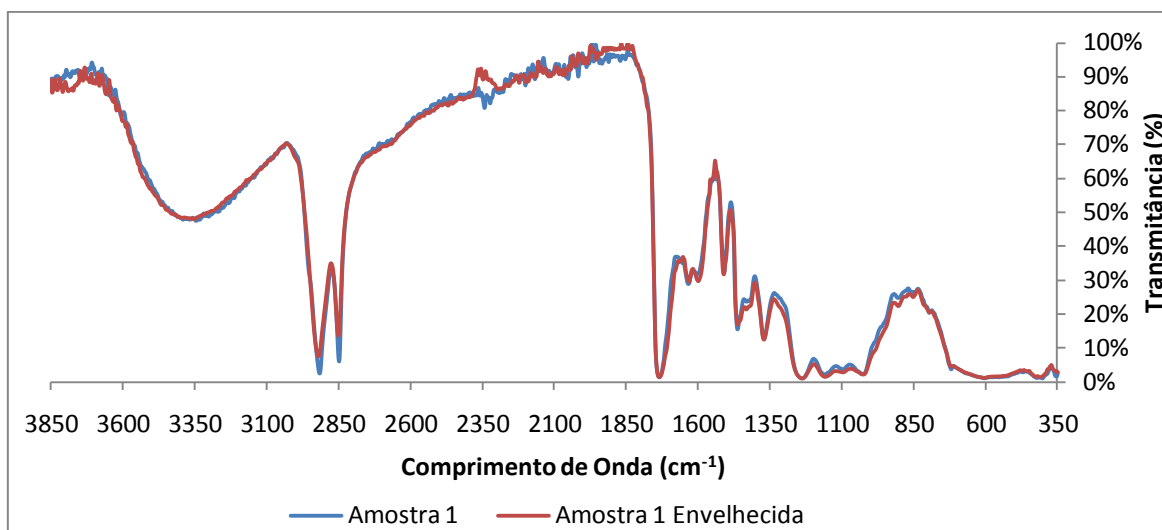


Figura 5.11- Espectros FTIR-ATR (Amostra 1 antes e depois do envelhecimento).

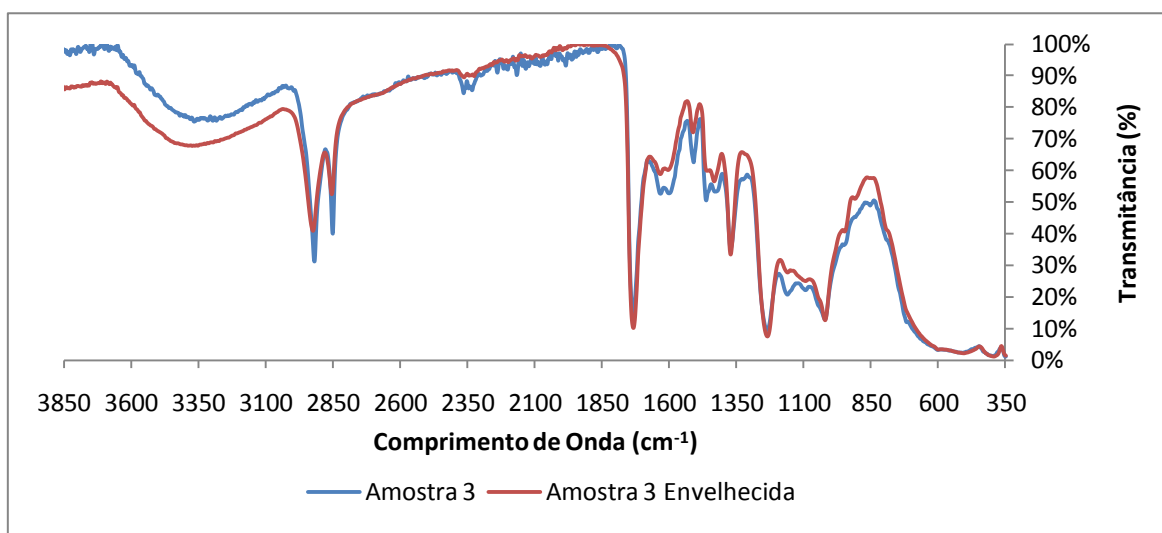


Figura 5.12- Espectros FTIR-ATR (Amostra 3 antes e depois do envelhecimento).

5.2.3 Análise dos efeitos do envelhecimento acelerado em rolhas de cortiça através de espectroscopia de FT-Raman

Na figura 5.13 é possível observar os espectros de Raman obtidos para a Amostra 7.

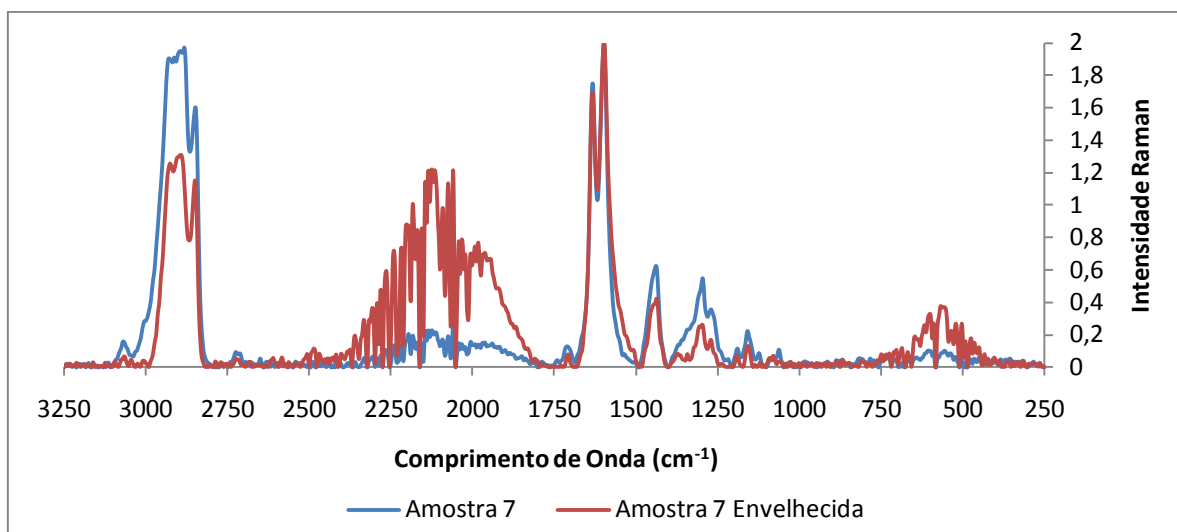


Figura 5.13- Espectro FT-Raman (Amostra 7 antes e depois do envelhecimento).

Através da análise do espectro obtido para a Amostra 7, é possível observar uma diferença significativa na banda $2930\text{-}2850\text{cm}^{-1}$, evidenciando uma perda de ligações C-H, após envelhecimento. Na região dos $670\text{-}455\text{cm}^{-1}$ verificam-se bandas com intensidade média que indicam a presença de vibrações de deformação associadas a $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ relativas à suberina. Estas bandas registam um aumento de intensidade, relacionado com a estabilidade da suberina até 150°C , e ao aumento da sua quantidade relativamente aos restantes constituintes da cortiça.

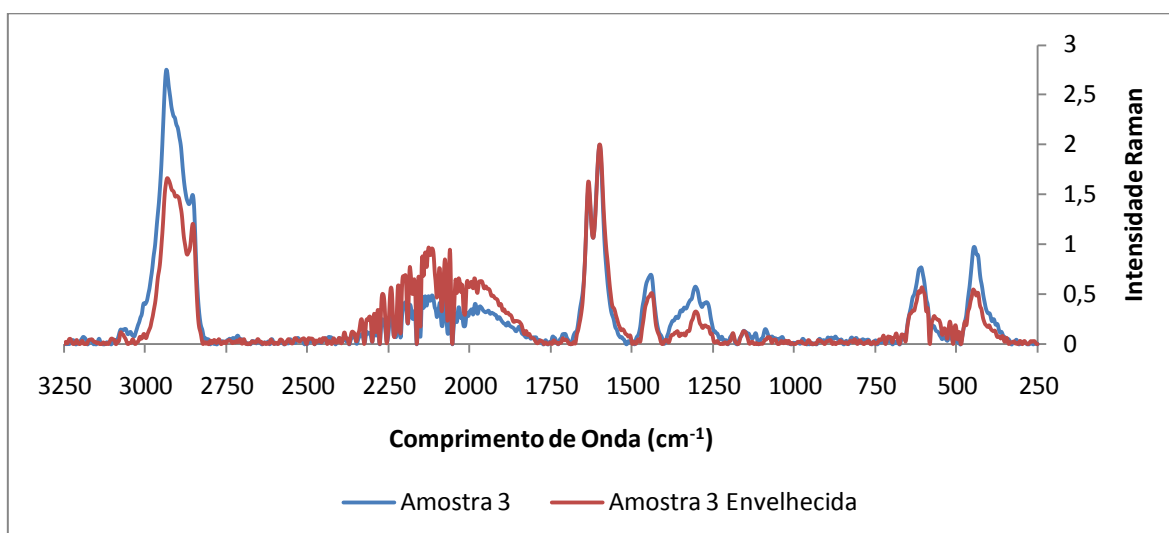


Figura 5.14- Espectro FT-Raman (Amostra 3 antes e depois do envelhecimento).

A Amostra 3 apresentou o mesmo comportamento da Amostra 7, apenas de referir a presença dos picos 615 e 447cm^{-1} , correspondentes ao dióxido de titânio na forma de rutilo, que se encontra presente nos revestimentos aplicados, e que após envelhecimento regista um decréscimo de intensidade, relacionado com a deterioração dos pigmentos. Regista ainda a presença de um pico forte nos 2919cm^{-1} , relativo à presença de estruturas CH_2 - acíclicas. É possível observar a diminuição de intensidade de ambos os picos após o envelhecimento.

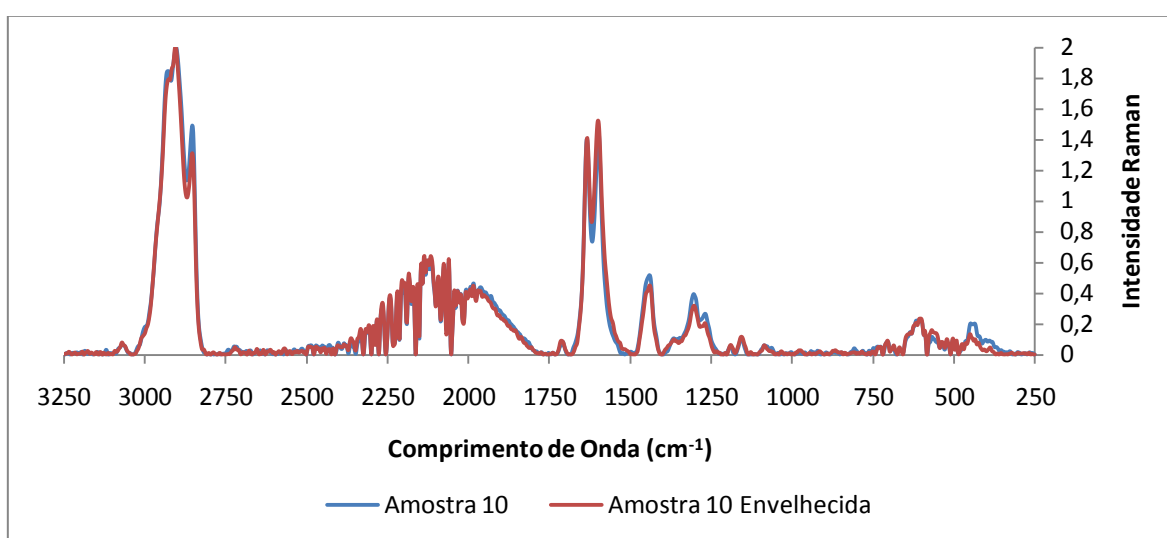


Figura 5.15- Espectro FT-Raman (Amostra 10 antes e depois do envelhecimento).

A Amostra 10 de entre todas as amostras foi a que revelou menor alteração após o envelhecimento em termos de intensidade de picos. Este facto pode ser explicado pela maior resistência que o tratamento de parafina e silicone conferem à rolha, melhorando o seu desempenho e durabilidade. No pico nos 2919cm^{-1} que é associado à parafina, é possível observar um pequeno decréscimo, relacionado com a deterioração do tratamento aplicado. As bandas correspondentes ao rutilo mantêm-se estáveis mesmo após envelhecimento e, quando comparadas com o comportamento destas na Amostra 3, verifica-se uma menor diferença de intensidade.

Em todas as amostras registou-se um decréscimo de intensidade nos picos com comprimento de onda 1280cm^{-1} e 1306cm^{-1} correspondentes a vibrações de deformação de em ligações C-H, e vibrações de estiramento relativas a C-O. A diminuição de intensidade

no pico nos 1440cm^{-1} está relacionada com vibrações de deformação em grupos CH_3 relativas à lenhina.

Na região dos $1500\text{-}1560\text{cm}^{-1}$ observa-se um aumento de intensidade após envelhecimento em todas as amostras, que corresponde a vibrações de estiramento de ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes na suberina.

O aumento da banda relativa ao CO_2 sugere que pode existir a formação do mesmo como produto de degradação no processo de envelhecimento.

5.3 Análise microscópica da superfície das amostras de cortiça

Após a realização dos testes de molhabilidade e das análises espectroscópicas, tentou-se verificar de que forma o revestimento aplicado interagia com a superfície da rolha, e se poderia ter influência nos resultados obtidos. Para isso, observaram-se as Amostras 3,7 e 10 antes e após envelhecimento, utilizando um microscópio óptico com luz polarizada, e uma ampliação de 100 vezes.

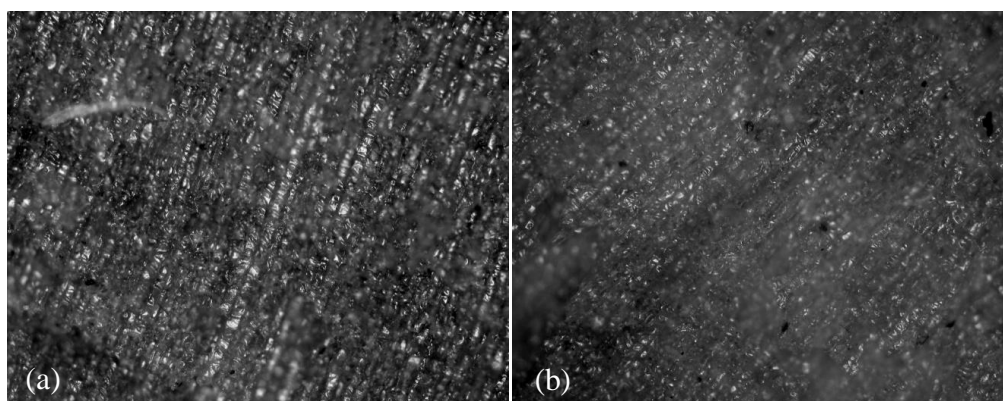


Figura 5.16- Fotografia microscópica da Amostra 7 (Ampliação de 100x : (a) antes do envelhecimento, (b) depois do envelhecimento).

Na Figura 5.16 observa-se a superfície de uma rolha natural sem revestimento ao microscópio. É possível distinguir o alinhamento celular, assim como zonas amorfas referentes à presença de suberina. Após envelhecimento, verifica-se um aumento destas zonas, assim como uma menor diferenciação celular, resultante do alongamento celular e diminuição da espessura da parede celular consequência do tratamento térmico.

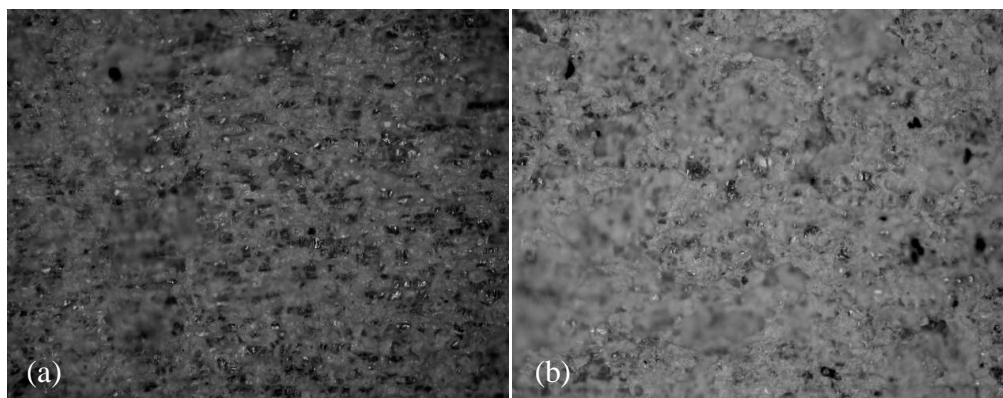


Figura 5.17- Fotografia microscópica da Amostra 3 (Ampliação de 100x: (a) antes do envelhecimento, (b) depois do envelhecimento).

É possível observar, através da Figura 5.17, que o revestimento aplicado não adere à superfície uniformemente, ficando este facto a dever-se à heterogeneidade da superfície da cortiça e às características de molhabilidade da mesma. Em relação ao estado do revestimento após envelhecimento, verifica-se que este se mantém na superfície, sendo difícil quantificar se existe alteração em relação à sua distribuição.

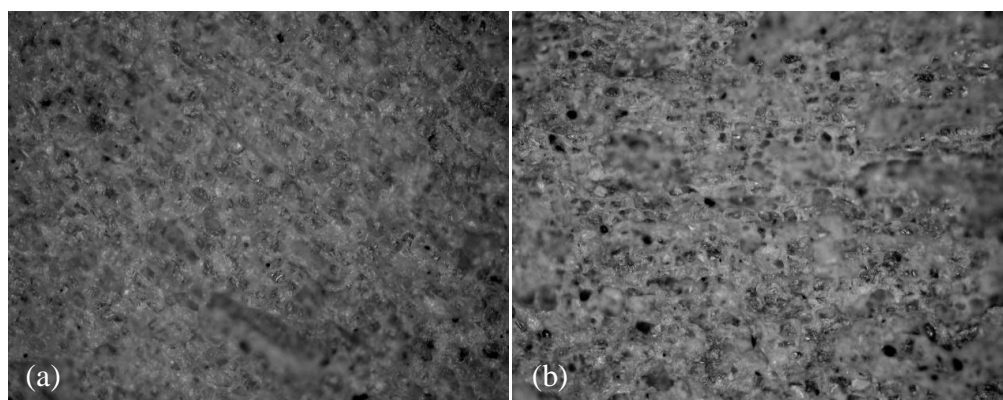


Figura 5.18- Fotografia microscópica da Amostra 10 (Ampliação de 100x: (a) antes do envelhecimento, (b) depois do envelhecimento).

Através da análise da Figura 5.18, é possível ver que mesmo a aplicação do tratamento, não proporciona à superfície da rolha um filme uniforme, sendo possível observar zonas da rolha onde não existe revestimento. Após envelhecimento, verifica-se um maior número de poros visíveis, o que poderá ser um indício da deterioração da parafina, visto o seu ponto de fusão encontrar-se entre os 50-57°C.

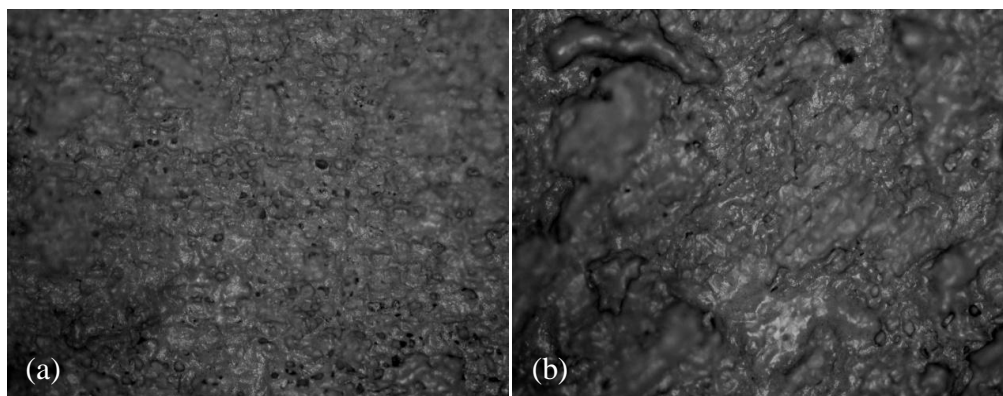


Figura 5.19- Fotografia Microscópica das Amostras 2 e 9 ((a) e (b) respectivamente (Ampliação de 100x)).

A disparidade dos resultados de ângulos de contacto para as Amostras 2 e 9, apesar de estas terem sido revestidas com o mesmo produto de revestimento pode ser justificada pela diferença no espalhamento do mesmo. Através da Figura 5.19 é possível observar as diferenças de uniformidade nos filmes formados à superfície, sendo que a Amostra 2 apresenta um filme mais homogêneo, enquanto a Amostra 9 apresenta zonas com grande concentração de revestimento e outras onde esta é menor. Estes factores têm influência na medição de ângulos de contacto, pois a interface de contacto entre a gota e a superfície não possui sempre as mesmas características. É possível também constatar que apesar da utilização do mesmo tipo de revestimento, e processo de aplicação, o espalhamento do revestimento apresenta diferenças consideráveis que tem influência no aspecto final da rolha.

Capítulo VI Conclusões

A caracterização de uma superfície em relação às suas propriedades permite melhor compreender de que forma esta interage, e o seu comportamento a solicitações de processo. As características de molhabilidade das rolhas de cortiça têm especial importância na fase de revestimento, onde são aplicadas tintas sobre a superfície da rolha, apresentando muitas vezes variabilidades elevadas de espalhamento. A degradação da rolha ao longo do tempo é também uma problemática pouco desenvolvida, mas que interessa especialmente em relação à deterioração do revestimento aplicado e possíveis alterações estruturais.

O objectivo desta dissertação consistiu no estudo das características de molhabilidade da rolha de cortiça através da elaboração dos *Wetting Envelope*, em que foram feitas curvas de molhabilidade para diversas amostras, recorrendo à medição de ângulos de contacto e obtenção das componentes polar e dispersiva de amostras de cortiça através do método de OWRK. Foram ainda desenvolvidos testes espectroscópicos de UV/Vis, FTIR-ATR e FT-Raman para a análise da superfície da rolha antes e depois de submetida a um processo de envelhecimento acelerado a 150°C em estufa.

Mediante os resultados descritos no Capítulo V é possível concluir que o revestimento aplicado proporciona uma melhoria adicional em relação à impermeabilidade da rolha natural. As curvas de molhabilidade foram comparadas com três soluções hidroalcoólicas, cujas componentes polar e dispersiva foram determinadas. Quando comparados os resultados obtidos para rolhas revestidas e rolhas lavadas, observa-se que as últimas possuem uma componente polar bastante acentuada, consequência do processo de lavagem a que são sujeitas. Este facto torna estas rolhas mais molháveis, algo que é desejável, pois a etapa seguinte no processo produtivo é o revestimento. A Amostra 5 apresentou melhores resultados de molhabilidade em comparação com a Amostra 6, sendo ambas rolhas lavadas, o que poderá ter influência na fase de revestimento. Verificou-se que todas as amostras são molháveis em alguma extensão, no entanto todas as amostras revestidas com excepção da Amostra 9 encontram-se abaixo da curva de 90° o que indica que a molhabilidade não ocorre espontaneamente. A Amostra 4 foi a que apresentou melhor impermeabilidade, sendo que a Amostra 9 foi a que apresentou pior

comportamento, registando uma energia superficial elevada, em especial em relação à componente dispersiva.

Os resultados obtidos nos testes espectroscópicos permitiram caracterizar as diferentes amostras em relação às diferenças de cor e composição, antes e após o envelhecimento acelerado. Os testes de UV/Vis permitiram quantificar as alterações do parâmetro de brancura das rolhas antes e após envelhecimento, medido nos 457nm. As Amostras 5 e 6 apresentaram a maior diferença de cor com PCN de 135% e 136% respectivamente. Relativamente às amostras revestidas, a Amostra 2 apresentou um PCN de 25%, evidenciando alterações de cor muito reduzidas, e consequentemente a estabilidade do revestimento aplicado. A Amostra 1 apresentou um valor de 95%, verificando uma diferença considerável de cor após envelhecimento. Estes resultados permitem quantificar as alterações de cor que ocorrem nas rolhas de cortiça por um período alargado de tempo, ainda que a aplicação de métodos de envelhecimento acelerado e validação dos seus resultados esteja dependente de um envelhecimento natural paralelo, algo que poderá ser feito no futuro. De referir que todas as rolhas apresentaram alterações, sendo possível concluir que os revestimentos aplicados, apesar de minimizarem os efeitos de envelhecimento não os previnem totalmente devido à não homogeneidade do revestimento, estando a alteração de cor directamente relacionada com a formação de cromóforos na estrutura molecular da cortiça. Sendo assim é possível afirmar que uma melhor homogeneidade do filme de revestimento aplicado irá prevenir o envelhecimento e degradação da cor da rolha de cortiça

Os testes espectroscópicos de FTIR-ATR e FT-Raman permitiram caracterizar a superfície das diferentes amostras, sendo que os resultados obtidos estão em conformidade com os relatados na literatura. Foram observadas bandas características com picos médios nos $2922\text{--}2851\text{cm}^{-1}$ correspondente a ligações C-H da cadeia alifática da suberina, nos 1736cm^{-1} referentes aos grupos ester da suberina, nos 1636 e 721cm^{-1} para $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ e uma banda nos 1510cm^{-1} correspondente a ligações C=C da lenhina. As bandas de comprimentos de onda 1464 , 1241 e 1157cm^{-1} observadas são também pertencentes à suberina, sendo que o pico presente nos 1033cm^{-1} corresponde a um alongamento da ligação CO.

Após envelhecimento as alterações registadas entre amostras revestidas 1 e 3 não foram uniformes em todos os picos registados. A suberina apresenta uma estabilidade

considerável à temperatura de teste (150°C), sendo que as alterações estruturais estão na sua maioria relacionadas com extractivos e hemiceluloses. De referir a perda de ligações C-H nos picos 2,3 e 9 referentes à degradação dos extractivos e polissacarídeos. A diminuição de intensidade no pico 6, onde ocorre a absorção das vibrações referentes a ligações C=C, também está relacionada com a perda de extractivos.

Em relação a alterações de superfície, as amostras revestidas apresentaram maior estabilidade em relação à Amostra 7 de cortiça natural, podendo-se concluir que o revestimento aumenta a resistência da rolha e diminui a sua degradação estrutural. Verifica-se que a Amostra 10 referente a uma cortiça tratada apresenta a melhor estabilidade após envelhecimento, concluindo que o tratamento à base de parafina/silicone é eficaz na preservação da rolha.

Como trabalho futuro relacionado com esta dissertação, pode-se referir a aplicação dos testes de molhabilidade, como instrumento de caracterização da afinidade da rolha lavada com o revestimento a aplicar, assim como da rolha revestida com o tratamento a aplicar. Este estudo pode permitir uma optimização em relação à quantidade de revestimento e tratamento utilizados, assim como uma melhoria das características de impermeabilidade finais da rolha. Em relação aos testes de envelhecimento, sugere-se a realização dos mesmos utilizando degradação fotoquímica e a comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Bibliografia

- [1] APCOR, "Sector da Cortiça em números," Cork Information Bureau 2009.
- [2] M. A. Fortes, *et al.*, *A Cortiça*, 2ª ed.: IST Press, 2004.
- [3] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, 1st ed.: ELSEVIER, 2007.
- [4] H. Pereira, "Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L.," *Wood Science and Technology*, vol. 22, pp. 211-218, 1988.
- [5] M. A. Fortes, "A Cortiça," 1989.
- [6] S. P. Silva, *et al.*, "Cork: properties, capabilities and applications," *International Materials Reviews*, vol. 50, p. 20, 2005.
- [7] C. P. N. Armando J.D. Silvestre, Alessandro Gandini, "Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications," in *Monomers, Polymers and Composite from Renewable Resources*, M. N. Belgacem and A. Gandini, Eds., ed: Elsevier 2008.
- [8] M. A. Bernards, "Demystifying suberin," *Canadian Journal of Botany*, vol. 80, pp. 227-240, 2002.
- [9] K. Sakai, "Chemistry of Bark," in *Wood and Cellulosic Chemistry*, ed New York: Marcel Dekker, Inc., 2001, pp. 243-273.
- [10] APCOR, "Anuário APCOR 2009," APCOR, Associação Portuguesa de Cortiça 2009.
- [11] APCOR, "Cortiça, Factos e História," 2009.
- [12] G. d. U. d. R. d. C. Natural, "Guia Internacional para a Compra de Rolhas de Cortiça para Vinhos Tranquilos," C.E. Liège 2007.
- [13] C. E. Liège, "Código Internacional das Práticas Rolheiras," 2006.
- [14] APCOR. (Consultado em 25-11-2010). *Rolhas de Cortiça*. Disponível: <http://www.apcor.pt/artigo.php?art=241>
- [15] C. E. Liège, "International Code of Cork Stopper Manufacturing Practise," 1999.
- [16] CorkSupply. (Consultado em 25-11-2010). *Innocork®*. Disponível: <http://www.corksupply.com/commitment-quality/innocork.aspx>
- [17] R. Juanola, *et al.*, "Migration of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers to wine," *European Food Research and Technology*, vol. 220, pp. 347-352, 2005.
- [18] C. J. Biermann, "Printing and the Graphic Arts," in *Handbook of pulping and papermaking*, ed San Diego: Academic Press, 1996, pp. 463-486.

- [19] G. P. A. Turner, "General Science," in *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology* Third ed: Chapman and Hall, 1988, pp. 77-81.
- [20] G. P. A. Turner, "Applied Science," in *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology* Third ed: Chapman and Hall, 1988, pp. 85-137.
- [21] I. P. R. Defay, A. Bellemans, D.H. Everett, "Elements of Capillarity," in *Surface Tension and Adsorption*, G. C. L. Longmans, Ed., ed London, 1966, pp. 1-17.
- [22] A. Z. Jones. (Consultado em 20-04-2011). *Surface Tension*. Disponível: <http://physics.about.com/od/physicsexperiments/a/surfacetension.htm>
- [23] K. F. M. David B. Thiessen, "Surface Tension Measurement," in *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*, ed: CRC Press LLC, 1999.
- [24] E. I. Franses, *et al.*, "Techniques to measure dynamic surface tension," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 1, pp. 296-303, 1996.
- [25] J. W. Goodwin, "The Wetting of Surfaces by Liquids," in *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 153-176.
- [26] A. Gatenby. (2010, consultado em 28-04-2011). *Surface Tension by duNouy Rings or Wilhelmy Plates - Which to Choose?* Disponível: <http://www.cscscientific.com/-csc-cientific-blog/bid/45263/Surface-Tension-by-duNouy-Rings-or-Wilhelmy-Plates-Which-to-Choose>
- [27] KRÜSS. (Consultado em 30-04-2011). *The bubble pressure method*. Disponível: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/bubble-pressure/bubble-pressure-method.html>
- [28] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65-87, January 1, 1805 1805.
- [29] A. Rudawska and E. Jacniacka, "Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, pp. 451-457, 2009.
- [30] A. Marmur, "Solid-Surface Characterization by Wetting," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, pp. 473-489, 2009.
- [31] L. S. Alhanati. (Consultado em 23-11-2010). *Tensão Superficial FQM01*. Disponível: http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm
- [32] L. Sindatek Instruments Co. (2009, consultado em 08-05-2011). *Surface Free Energy*. Disponível: http://www.sindatek.com/Bmyl_en.htm

- [33] F. K. Hansen, "The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces," in *A short overview of frequently used methods*, ed. University of Oslo, 2004.
- [34] R. A. Pires, *et al.*, "Surface properties of extracts from cork black condensate," *Holzforschung*, vol. 64, pp. 217-222, 2010/02/01 2010.
- [35] M. F. Isabel Moutinho, Paulo Ferreira, "Evaluating the surface energy of laboratory-made paper sheets by contact angle measurements," *TAPPI Journal* vol. 6, p. 7, 6/7/2006 2007.
- [36] P. E. Luner and E. Oh, "Characterization of the surface free energy of cellulose ether films," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 181, pp. 31-48, 2001.
- [37] M. Zenkiewicz, "Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods," *Polymer Testing*, vol. 26, pp. 14-19, 2007.
- [38] C. W. Extrand, "Contact Angles and Their Hysteresis as a Measure of Liquid-Solid Adhesion," *Langmuir*, vol. 20, pp. 4017-4021, 2004.
- [39] KRÜSS. (Consultado em 10-05-2011). *Predicting the wetting behavior: the "wetting envelope"*. Disponível: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/-contact-angle/wetting-envelope.html>
- [40] D. Janssen, *et al.*, "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1433-1438, 2006.
- [41] H. J. Porck, "The Predictive Value of Artificial Aging Tests," European Commission on Preservation and Access, Amsterdam 2000.
- [42] K. L. Kato and R. E. Cameron, "A review of the relationship between thermally-accelerated aging of paper and hornification," *Cellulose*, vol. 6, pp. 23-40, 1999.
- [43] R. L. Feller, "Thermally Induced Oxidative Deterioration," in *Accelerated aging : photochemical and thermal aspects*, ed Marina del Rey, CA :: Getty Conservation Institute, 1994, pp. 143-166.
- [44] Benoit-Canning. (Consultado em 20-05-2011). *Spectroscopy*. Disponível: http://hrsbstaff.ednet.ns.ca/benoitn/chem11/units/e_config/Spectroscopy_files/frame.htm
- [45] T. J. Bruno and P. D. N. Svoronos, "Ultraviolet-Visible Spectrophotometry," in *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*, ed: CRC Press, 2005, p. 1.

- [46] L. D. Field, *et al.*, "Ultraviolet (UV) Spectroscopy," in *Organic structures from spectra*, 4th ed Chichester :: John Wiley and Sons Ltd, 2008, pp. 7-14.
- [47] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Berlin: Springer, 1992.
- [48] R. M. Silverstein, *et al.*, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.: Jonhn Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [49] L. D. Field, *et al.*, "Infrared (IR) Spectroscopy," in *Organic structures from spectra*, 4th ed Chichester :: John Wiley and Sons Ltd, 2008, pp. 15-20.
- [50] D. H. Williams and I. Fleming, "Infrared Spectra," in *Spectroscopic methods in organic chemistry*, 4th ,Revised ed: McGRAW-Hill Book Company Europe, 1989, pp. 29-62.
- [51] B. H. Stuart, "Experimental Methods," in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, D. J. Ando, Ed., ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 15-44.
- [52] M. H. Lopes, *et al.*, "Quantitation of aliphatic suberin in Quercus suber L. cork by FTIR spectroscopy and solid-state ¹³C-NMR spectroscopy," *Biopolymers*, vol. 57, pp. 344-351, 2000.
- [53] C. P. Neto, *et al.*, "¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 4, pp. 143-151, 1995.
- [54] E. Smith and G. Dent, "The Raman Experiment - Raman Instrumentation, Sample Presentation, Data Handling and Practical Aspects of Interpretation," in *Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 23-70.
- [55] R. L. McCreery, "Introduction and Scope," in *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. vol. 157, J. D. Winefordner, Ed., ed: John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp. 1-14.
- [56] G. Ström, *et al.*, "Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 119, pp. 352-361, 1987.
- [57] B. Janczuk, *et al.*, "Determination of the Components of the Surface Tension of Some Liquids from Interfacial Liquid-Liquid Tension Measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 157, pp. 384-393, 1993.
- [58] F. M. Fowkes, "Attractive Forces at Interfaces," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 40-52, 1964.

- [59] P. E. Liley, "Physical and Chemical Data," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition)*, R. H. Perry and D. W. Green, Eds., ed: McGraw-Hill, 1997, p. 112.
- [60] G. Vazquez, *et al.*, "Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 40, pp. 611-614, 1995.
- [61] T. C. M. Pastore, *et al.*, "A spectrophotometric study on the effect of ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods," *Bioresource Technology*, vol. 93, pp. 37-42, May 2004.
- [62] R. L. Feller. (Consultado em 29-05-2011). *Comments on the Measurement of "Yellowness" in Pulp and Paper*. Disponível: <http://cool.conservation-us.org/-coolaic/sg/bpg/annual/v06/bp06-04.html>

Anexo

Anexo A- Resultados

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos na parte experimental referente à construção do *Wetting Envelope*, nomeadamente os ângulos de contacto obtidos com o respectivo erro associado para as diferentes amostras utilizando os líquidos de teste, assim como os valores obtidos na aplicação do método de OWRK. ($\varepsilon = \sigma_x/\sqrt{n}$, onde n é o número de ensaios, σ é o desvio padrão)

Tabela A.1- Ângulos de Contacto da Amostra 1 para água destilada, formamida e diiodometano.

ÁGUA DESTILADA						FORMAMIDA						DIIDOMETANO					
Amostra 1						Amostra 1						Amostra 1					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	134,59	140,96	137,80		138	1	134,07				134	1	82,31	89,17			86
2	134,02	133,15	140,33		136	2	132,08	131,29	133,40		132	2	79,92	101,17			91
3	134,56	132,05	139,25		135	3	125,41	133,44	131,91		130	3	90,17	85,51			88
4	135,97	136,93			136	4	122,89	129,84	133,54		129	4	101,12	84,54	101,12		96
5	140,75	135,66	134,44		137	5		127,42	129,99		129	5	90,14	101,95	79,61		91
6	133,27	135,53			134	6	129,74	135,86	130,70		132	6	101,14	85,51			93
Média					136±0,49	Média					131±0,86	Média					91±1,47
Desvio Padrão					1,2	Desvio Padrão					2,1	Desvio Padrão					3,6

Tabela A.2- Ângulos de Contacto da Amostra 2 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 2 ÁGUA DESTILADA						Amostra 2 FORMAMIDA						Amostra 2 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	126,64	128,57	136,06	136,32	132	1	117,55	116,59	125,76	123,30	121	1	89,53	96,17	93,43	92,17	93
2	127,01	130,90	134,28	129,08	130	2	122,47	121,30	119,44	110,59	118	2	92,01	93,03	89,00	98,85	93
3	132,23	135,52	128,06	138,75	134	3	132,59	119,12	117,01		123	3	94,48	83,38	89,97	89,50	89
4	139,11	136,87	130,93	134,52	135	4	124,85	123,47	131,05		126	4	96,20	86,79	90,93	91,23	91
5	130,06	128,94	128,78	136,58	131	5	122,90	121,64	120,62	124,69	122	5	86,23	86,95	91,20	85,19	87
6	137,01	131,34	134,50	139,47	136	6	122,01	119,18	122,25	122,38	121	6	84,14	89,86	93,48	92,45	90
					133±0,9 2,2						122±1,1 2,7						91±0,9 2,2

Tabela A.3- Ângulos de Contacto da Amostra 3 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 3 ÁGUA DESTILADA						Amostra 3 FORMAMIDA						Amostra 3 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	133,23	123,53	137,77		132	1	127,81	126,48	126,22		127	1	87,19	90,17	79,77		89
2	132,23	129,57			131	2	116,14	119,64	124,83		120	2	89,34	88,77			89
3	126,45	134,10	132,35		131	3	116,30	130,07	119,23		122	3	91,45	89,65			91
4	125,65	126,63	128,42		127	4	124,83	129,60	127,61		127	4	85,59	91,06			84
5	132,57	139,20	131,35		134	5	126,83	125,58	127,48		127	5	91,64	80,67			86
6	137,30	133,99	133,22		135	6			121,95		122	6	91,89	90,45	81,60		86
					132±1,18 2,9						124±1,27 3,1						87±1,14 2,8

Tabela A.4- Ângulos de Contacto da Amostra 4 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 4 ÁGUA DESTILADA						Amostra 4 FORMAMIDA						Amostra 4 DIIDOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	126,25	133,97			130	1	112,54	121,56	117,33	125,89	119	1	89,72	107,17	88,96	93,72	95
2	133,99	128,47			131	2	126,41	132,36	126,27	130,51	129	2	102,57	85,49	101,27		96
3	120,06	122,28			121	3	117,75	102,39	134,90		118	3	107,77	91,11	87,03		95
4	130,79	125,30	134,25		130	4	134,54	117,33	118,16	135,35	126	4	102,24	99,80	97,46	93,47	98
5	129,49	129,59	137,17	135,75	133	5	118,13	136,08	114,11		123	5	95,31	105,91	96,45		99
6	132,46	127,16	128,36	130,16	130	6	121,56	132,43			127	6	87,70	85,13	108,21		94
					129±1,67 4,1						124±1,76 4,3						96±0,86 2,1

Tabela A.5- Ângulos de Contacto da Amostra 5 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 5 ÁGUA DESTILADA						Amostra 5 FORMAMIDA						Amostra 5 DIIDOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1				91,67	92	1	106,95	95,54	85,28		96	1	77,88	85,96	90,05		85
2	88,05	87,66	98,39	98,92	93	2	95,51	88,07	91,98	105,55	95	2	78,72	76,50	93,43	79,73	82
3	91,16	91,79	92,58	91,00	92	3	97,97	91,94		103,18	98	3	89,28	91,76	99,30		93
4	89,10	99,34	93,16	92,95	94	4	86,63	101,25	97,33		95	4	87,92	83,58	80,78	87,69	85
5	88,92	94,43	95,70	93,06	93	5	90,35	99,65	101,64	101,20	98	5		82,95	89,08	82,06	85
6	89,37	99,57		100,82	97	6	101,62	103,47		102,17	102	6	90,40	79,98		80,17	84
					93±0,73 1,8						97±1,14 2,8						86±1,63 4,0

Tabela A.6-Ângulos de Contacto da Amostra 6 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 6 ÁGUA DESTILADA						Amostra 6 FORMAMIDA						Amostra 6 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	100,23	113,25	97,33		104	1	96,00	106,99	101,93	91,92	99	1	86,19	92,00	102,72	97,30	95
2	104,79	103,46	105,33	111,51	106	2	113,68	99,51	100,82	87,91	100	2	94,02	94,23	88,18		92
3	103,05	105,09			104	3	91,40	94,95		106,13	97	3	108,03	107,33	102,94	92,55	103
4	96,02	107,23	113,05	113,67	107	4			104,61	103,01	104	4	91,04	91,39			91
5	98,92	97,27	106,77		101	5	97,10	95,42	98,21	91,62	96	5	92,09	96,53	89,57		93
6	103,52	108,19	108,12	106,45	107	6	100,33	111,02	113,83	112,57	109	6	84,49		94,62	89,80	90
					105±0,98 2,4						101±2,04 5,0						94±1,88 4,6

Tabela A.7-Ângulos de Contacto da Amostra 7 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 7 ÁGUA DESTILADA						Amostra 7 FORMAMIDA						Amostra 7 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	136,52	134,50	112,56	128,83	128	1	102,79	103,30	105,20	95,68	102	1	93,46	85,99	94,78	76,96	88
2		123,63		126,40	125	2		112,20	108,64		110	2	92,86	88,00	84,55		88
3	130,58	138,25	131,95	131,18	133	3	111,49	104,99	109,72	118,72	111	3	96,88	101,26	81,52	86,34	92
4	126,58	121,88	140,74		130	4	104,97	118,29	105,68	111,93	110	4	97,17			88,96	93
5	130,54	128,95	121,33		127	5		97,23	110,88		104	5	86,55	75,73	74,47		79
6	126,87	126,23	127,07		127	6	105,80	119,40	120,25	120,88	117	6	86,73	94,76	95,11	90,86	92
					128±1,14 2,8						109±2,16 5,3						89±2,12 5,2

Tabela A.8- Ângulos de Contacto da Amostra 8 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 8 ÁGUA DESTILADA						Amostra 8 FORMAMIDA						Amostra 8 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	122,06	121,40	116,50		120	1	110,70	98,43	110,55		107	1	89,47	84,67	78,78		84
2	120,74	124,95	117,26		121	2	100,03	106,80	106,34		104	2	79,67	93,60	84,03		86
3	128,01	122,26	116,16		122	3	105,60	108,03	106,84		107	3	88,61	76,74	86,61		84
4	114,75	116,99	118,35		117	4	104,19	106,01	101,65		104	4	68,30	69,36	75,29		75
5	121,86	119,52	119,84		120	5	113,14	105,65	109,51		109	5	75,96	71,72	80,40		78
6	115,54	122,13	121,49		120	6	118,09	109,70	115,18		110	6	85,04	86,71			86
					120±0,73 1,8						107±0,98 2,4						82±1,8 4,4

Tabela A.9- Ângulos de Contacto da Amostra 9 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 9 ÁGUA DESTILADA						Amostra 9 FORMAMIDA						Amostra 9 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	131,32	126,12	123,29	127,37	127	1	109,19	118,90	109,38		112	1	76,57	83,99			82
2	124,87	126,88	132,33	128,74	128	2	121,82	111,29	110,89		115	2	75,12	89,06	76,50		83
3	131,05	124,96	122,87		126	3	108,53	110,75	111,71		111	3	76,82		82,82		77
4	130,56	120,30	129,89	127,61	127	4	119,96	110,60	109,64		113	4	80,23	75,81	78,60		79
5	128,89	127,29	122,40	125,56	126	5	122,60	122,29	112,82		113	5	81,89	82,29	79,49		81
6	128,71	127,67	127,52		128	6	108,22	119,61	109,79		113	6	77,24	80,52	83,92		79
					127±0,37 0,9						113±0,45 1,1						80±0,41 2,3

Tabela A.10- Ângulos de Contacto da Amostra 10 para água destilada, formamida e diiodometano.

Amostra 10 ÁGUA DESTILADA						Amostra 10 FORMAMIDA						Amostra 10 DIIODOMETANO					
Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)	Ensaio	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	θ (°)
1	137,29	136,27	132,87	133,87	134	1	124,75	121,72	125,40	131,75	127	1	86,65	83,45	92,62		88
2	136,07	135,50	136,41	136,04	136	2	125,71	126,17	121,69	126,78	126	2	85,83	84,90	85,13		85
3	127,62	132,74	142,64	131,17	131	3	125,00	127,26	123,58	129,58	126	3	88,37	84,73	86,49		87
4	133,86	136,86	136,70	137,15	136	4	125,42	122,42	121,65	126,78	126	4	87,05	89,47	89,83		89
5	127,08	136,39	140,62	136,38	133	5	123,89	124,38	131,17	126,10	127	5	84,94	91,36			88
6	127,58	138,96	137,37	130,40	132	6	131,04	123,69	124,63		128	6	96,06	82,45			89
					134±0,9 2,2						127±0,29 0,7						88±0,61 1,5

Os gráficos seguintes correspondem à linearização de OWRK para obtenção das componentes polar e dispersiva com os valores obtidos para x e y que constam no Anexo B.

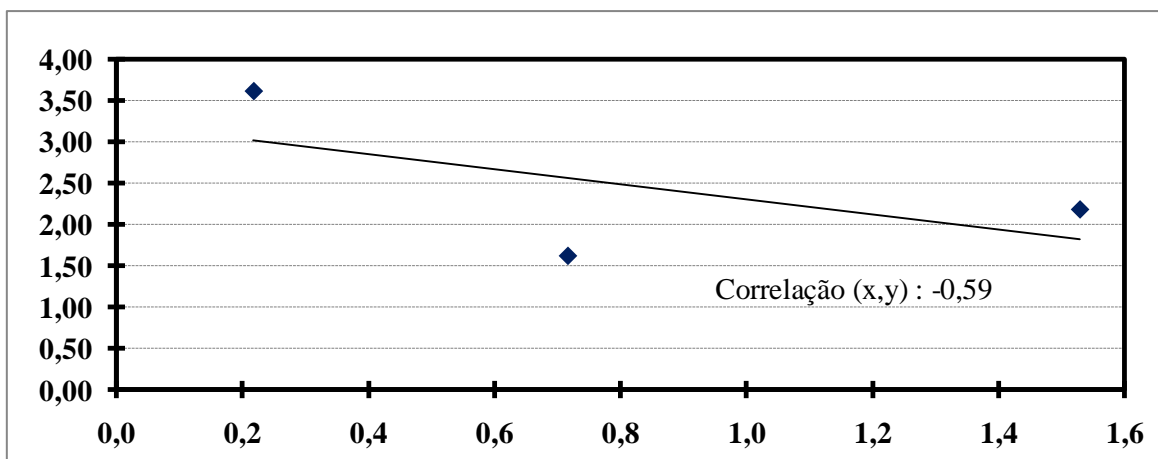


Figura A.1- Determinação da Energia de superfície da Amostra 1 (OWRK).

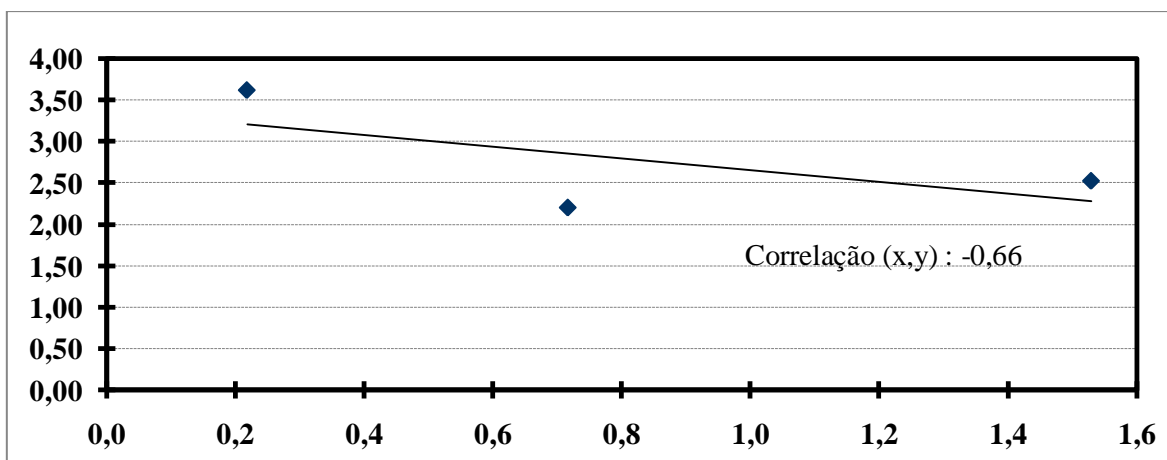


Figura A.2- Determinação da Energia de superfície da Amostra 2 (OWRK).

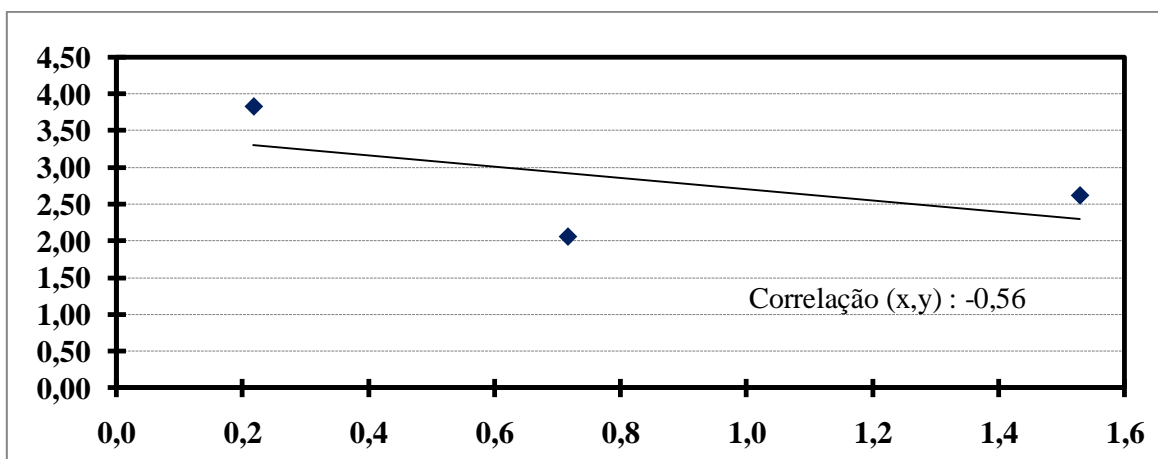


Figura A.3- Determinação da Energia de superfície da Amostra 3 (OWRK).

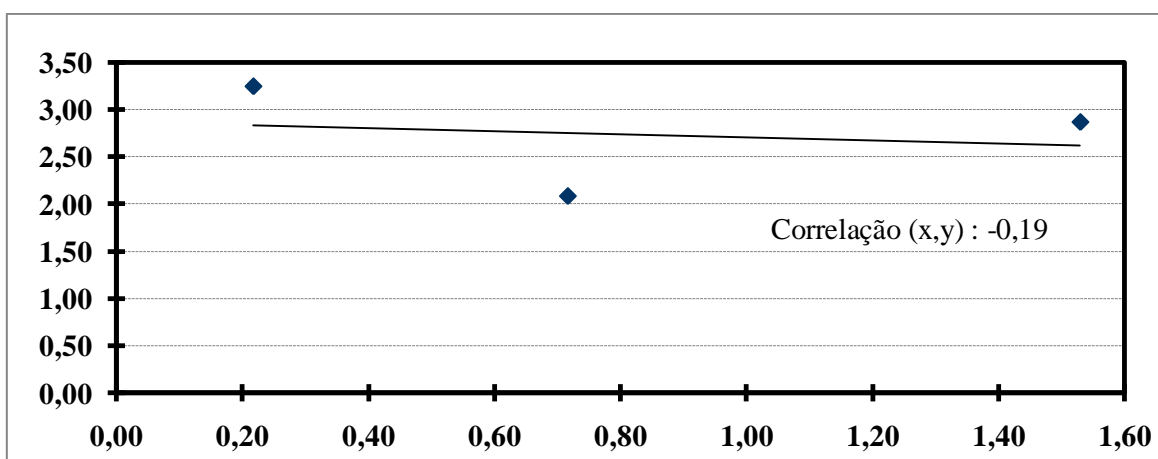


Figura A.4- Determinação da Energia de superfície da Amostra 4 (OWRK).

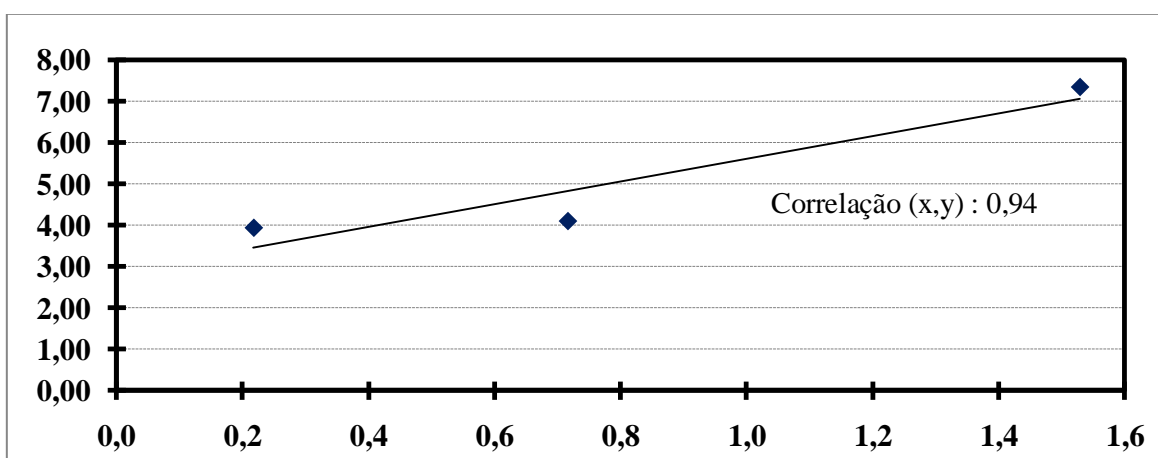


Figura A.5- Determinação da Energia de superfície da Amostra 5 (OWRK).

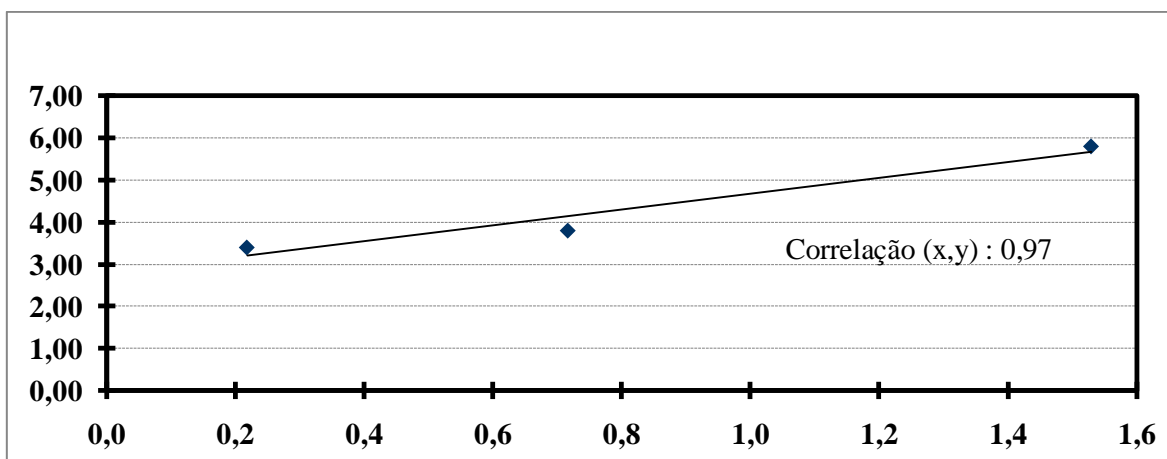


Figura A.6- Determinação da Energia de superfície da Amostra 6 (OWRK).

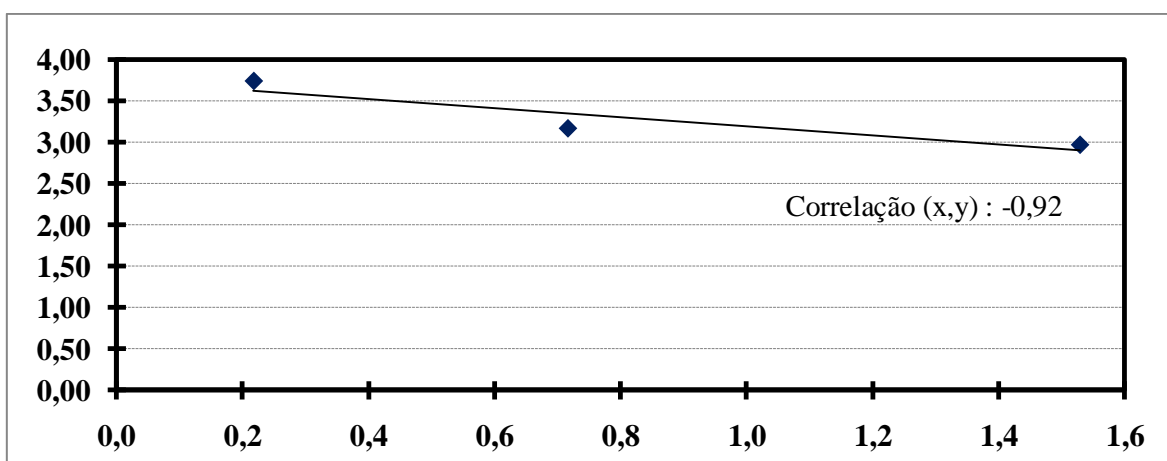


Figura A.7- Determinação da Energia de superfície da Amostra 7 (OWRK).

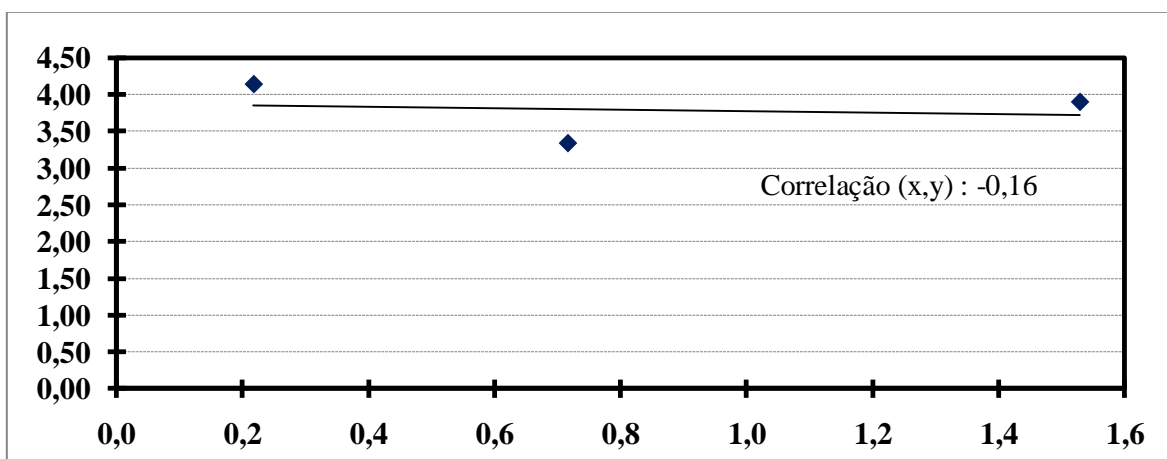


Figura A.8- Determinação da Energia de superfície da Amostra 8 (OWRK).

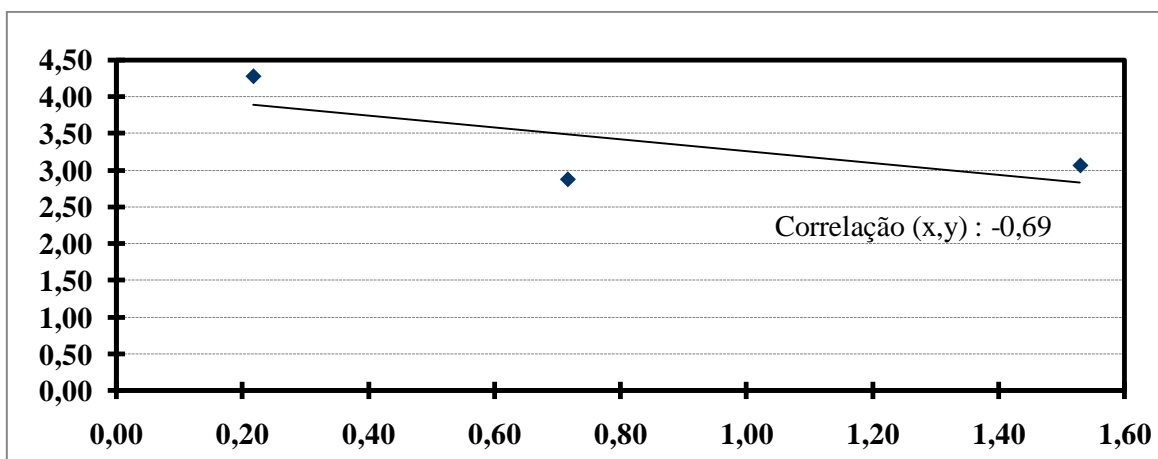


Figura A.9- Determinação da Energia de superfície da Amostra 9 (OWRK).

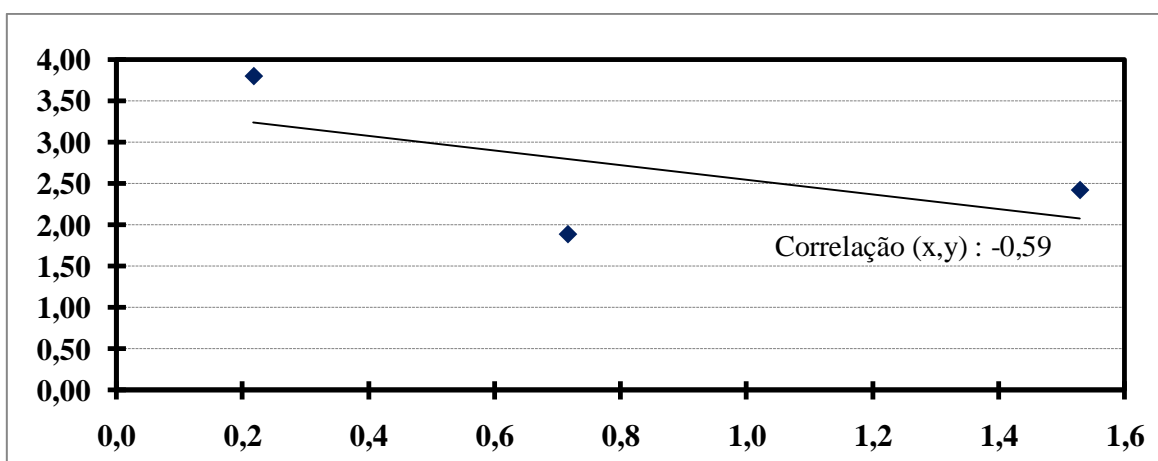


Figura A.10- Determinação da Energia de superfície da Amostra 10 (OWRK)

As figuras seguintes representam os Wetting Envelopes obtidos para as Amostras 2,3,4,5,8,9 e 10.

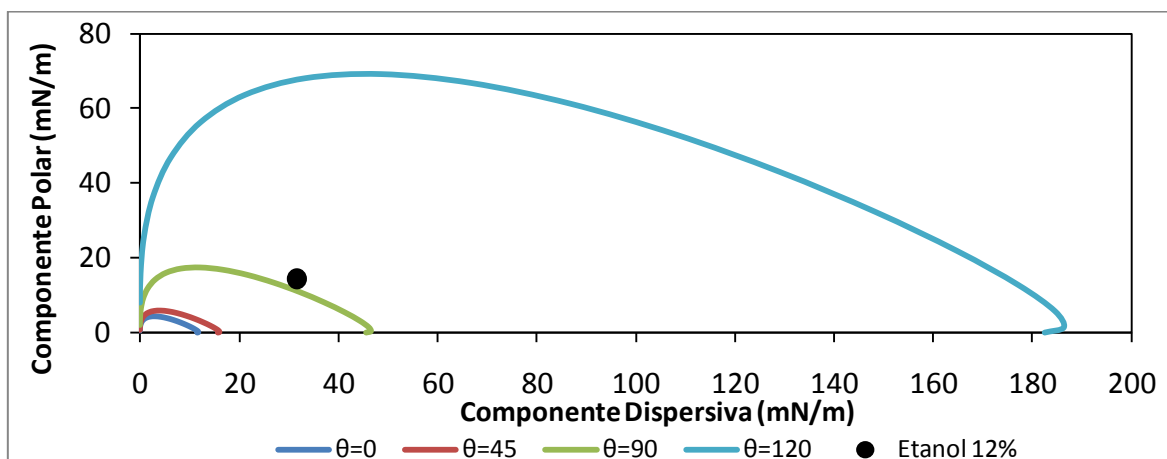


Figura A.11- Wetting Envelope (Amostra 2).

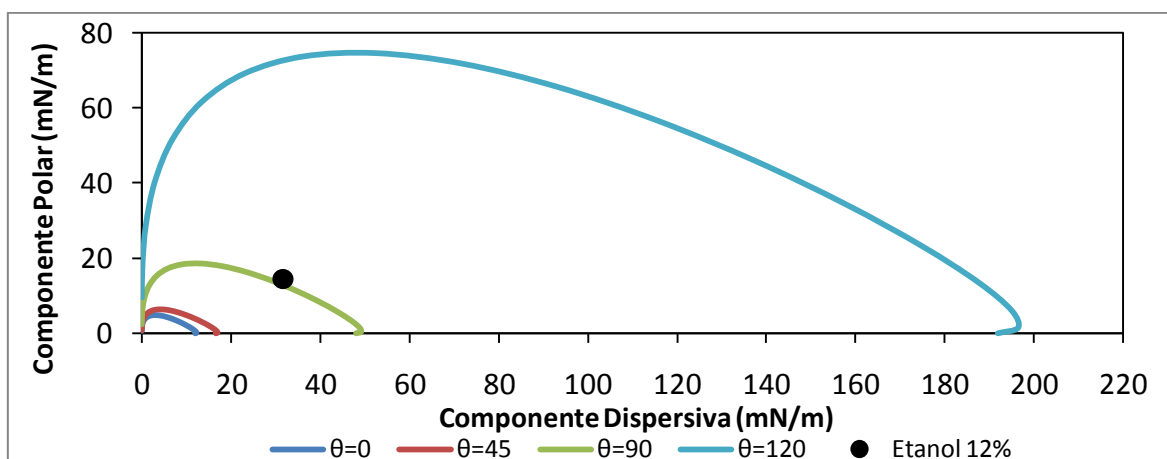


Figura A.12- Wetting Envelope (Amostra 3).

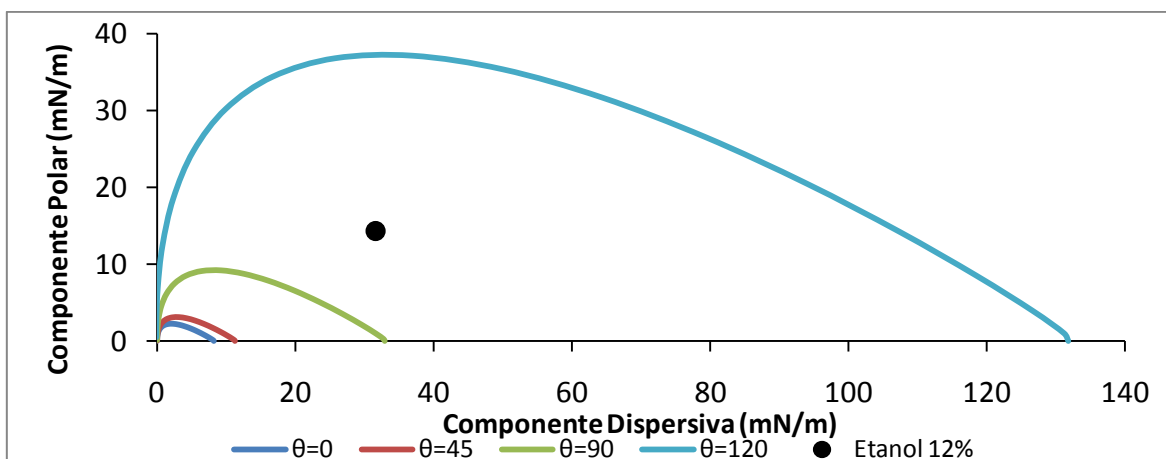


Figura A.13- Wetting Envelope (Amostra 4).

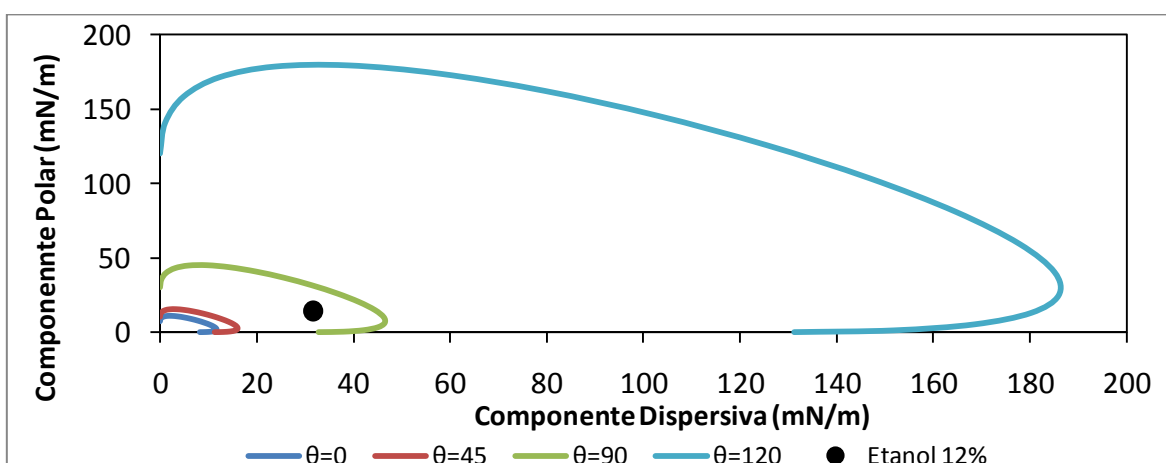


Figura A.14- Wetting Envelope (Amostra 5).

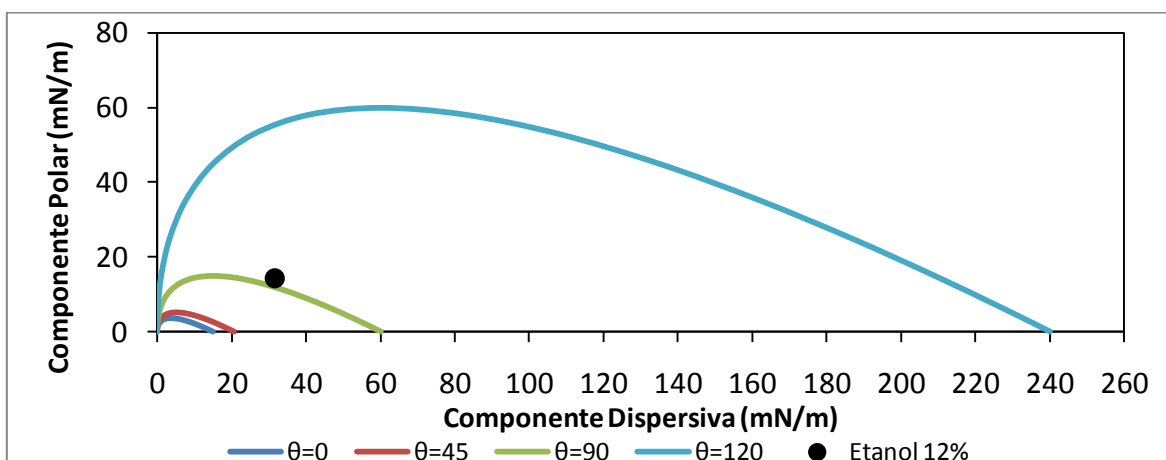


Figura A.15- Wetting Envelope (Amostra 8).

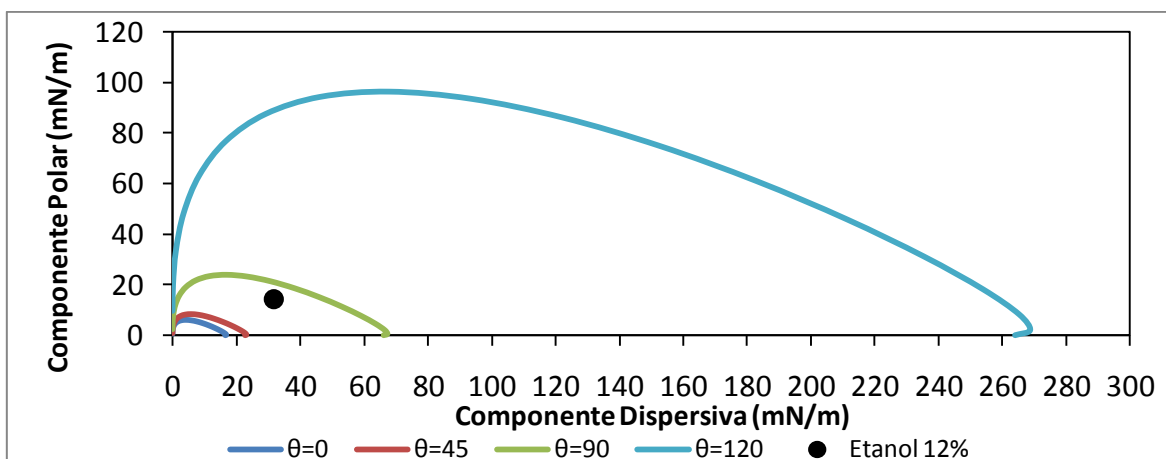


Figura A.16- Wetting Envelope (Amostra 9).

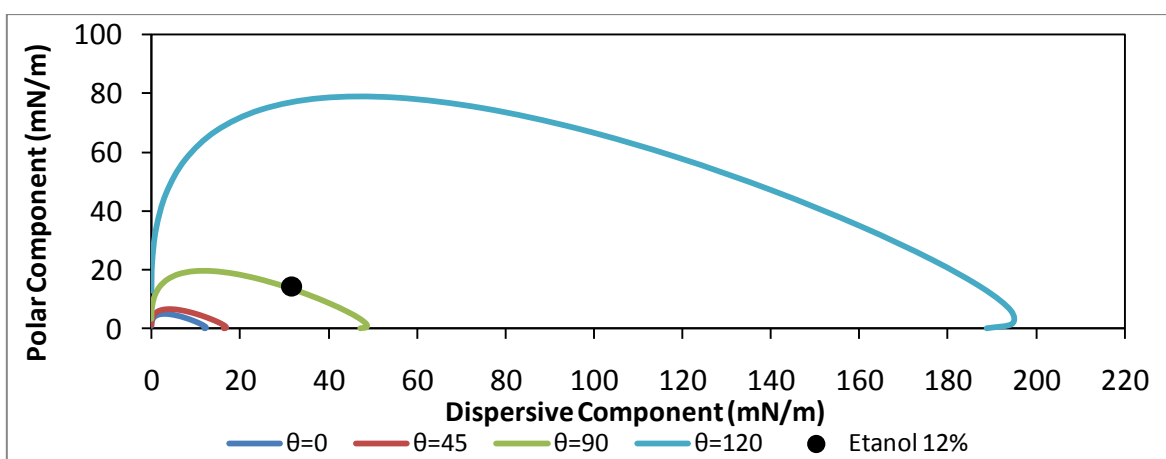


Figura A.17- Wetting Envelope (Amostra 10).

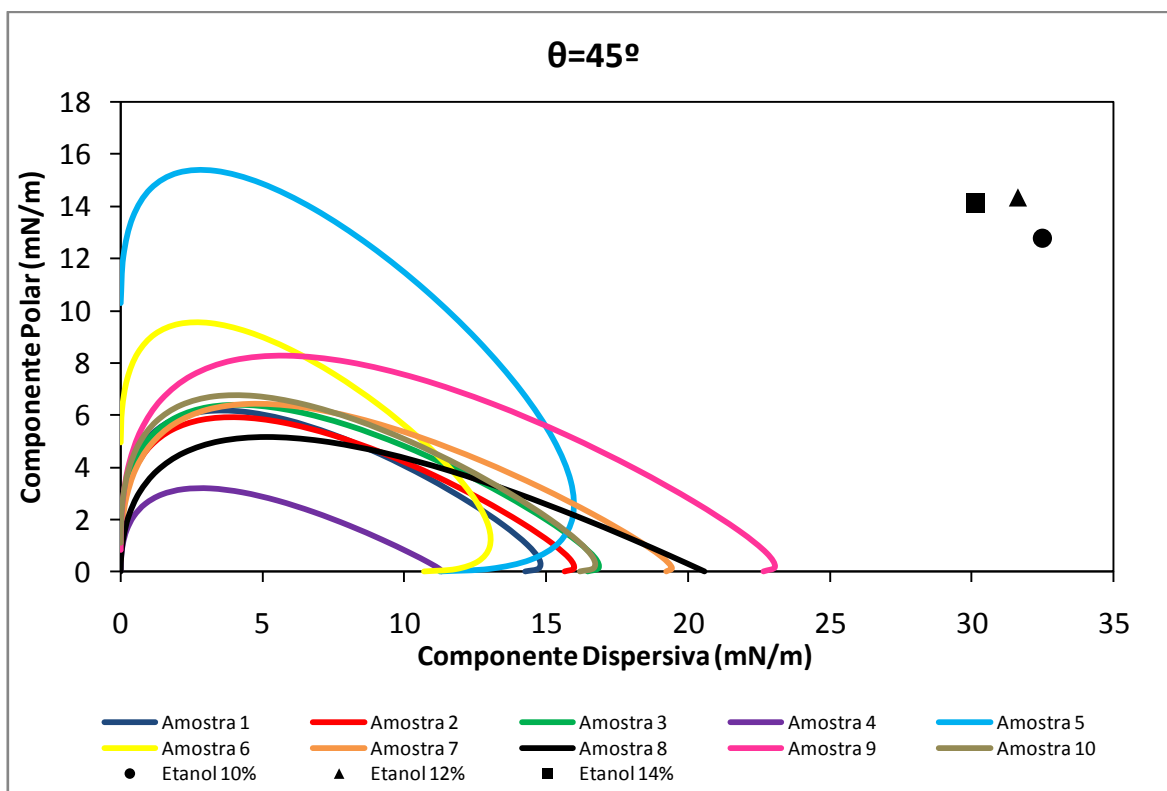


Figura A.18- Wetting Envelope para ângulo de contacto de 45° .

As figuras seguintes representam os espectros de UV/VIS obtidos para as Amostras 1, 2, 4 e 5.

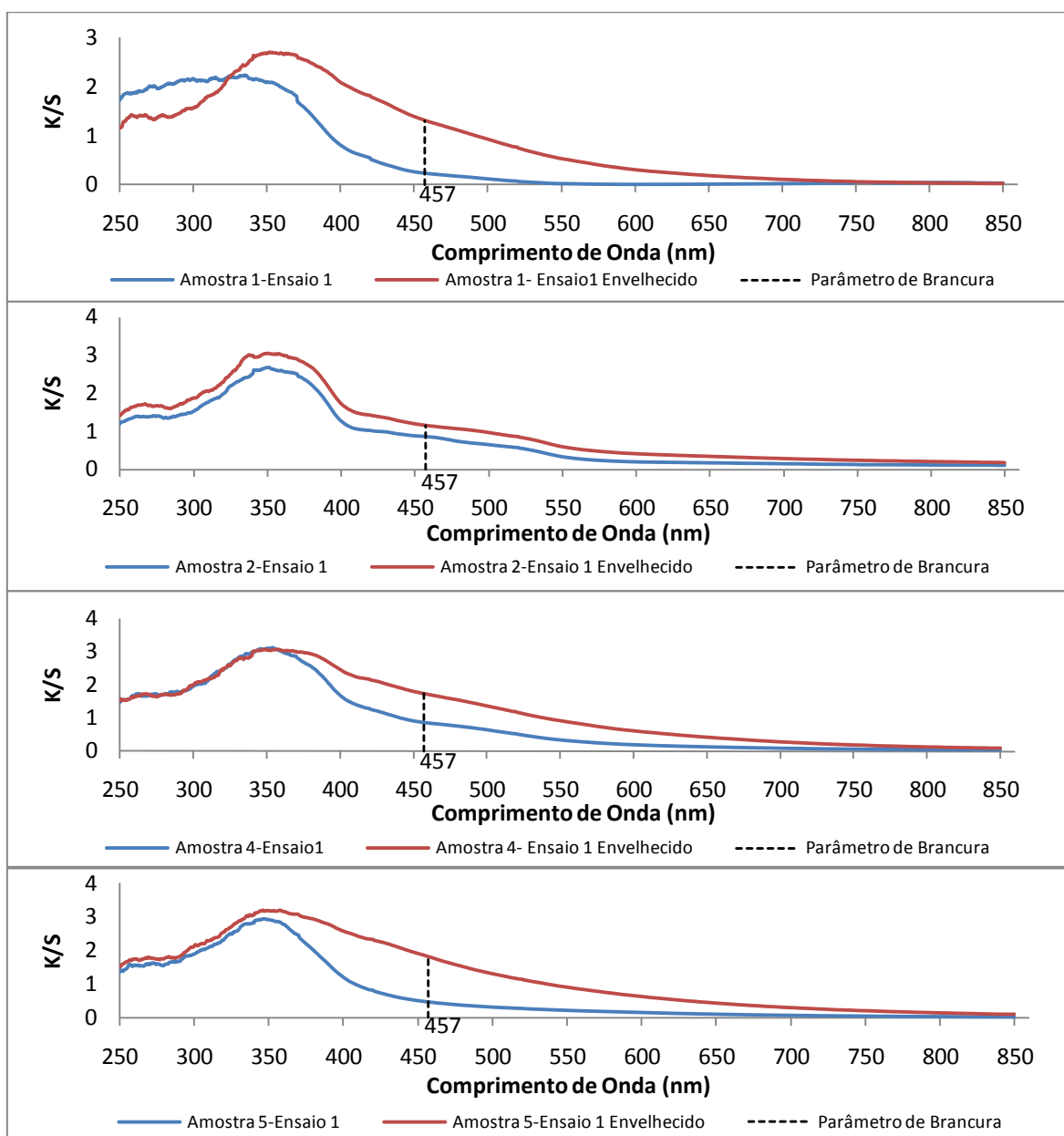


Figura A.19- Espectros de UV/Vis (Amostras 1,2,4 e 5 antes e depois do envelhecimento).

As figuras seguintes representam os espectros FTIR-ATR obtidos para as Amostras 6 e 7.

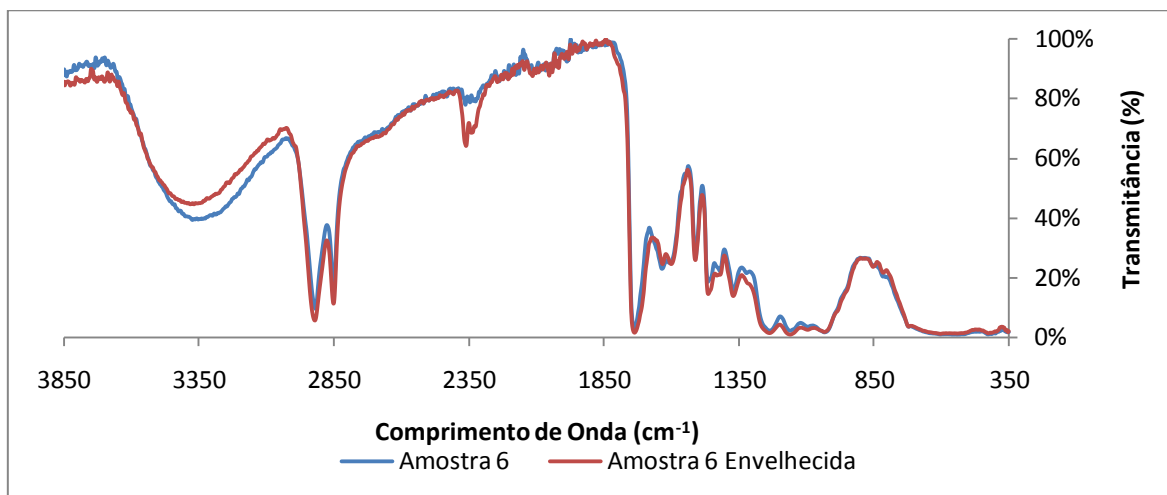


Figura A.20-Espectros FTIR-ATR (Amostra 6 antes e depois do envelhecimento).

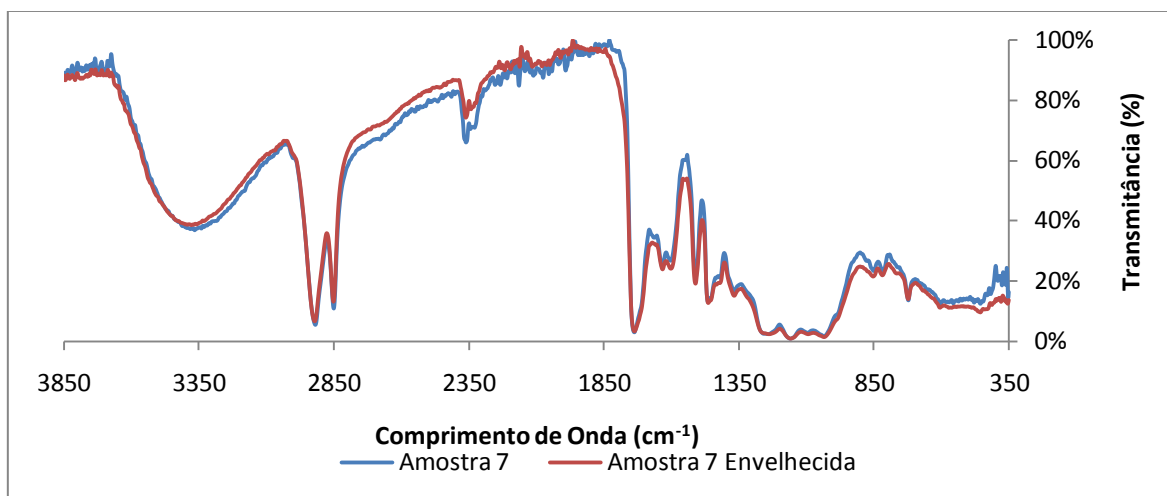


Figura A.21-Espectros FTIR-ATR (Amostra 7 antes e depois do envelhecimento).

A figura seguinte representa o espectro de FT-Raman obtido para a Amostra 1.

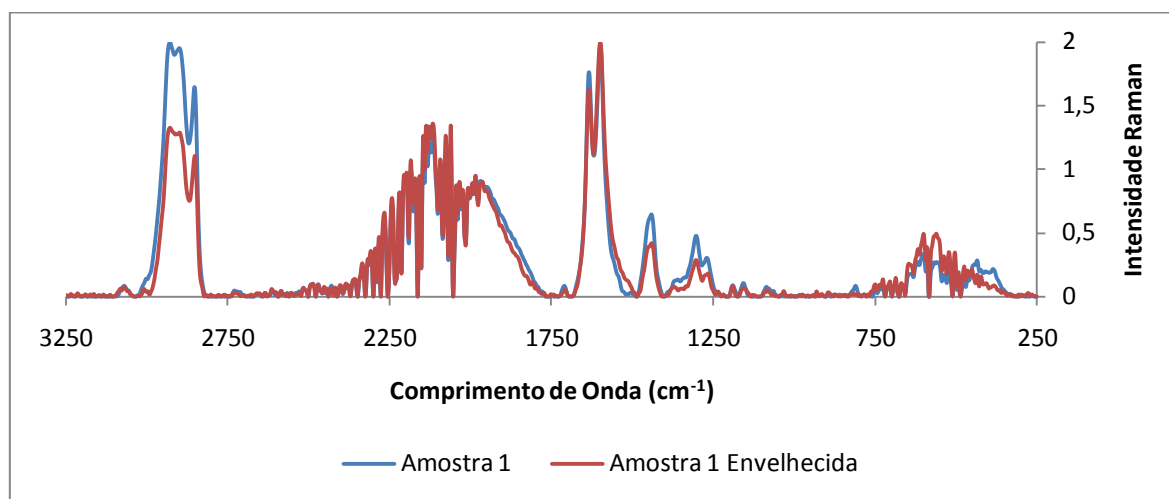


Figura A.22- Espectro FT-Raman (Amostra 1 antes e depois do envelhecimento).

Anexo B- Tabelas Auxiliares

Tabela B.1- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 1).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	136	72,8	-0,72	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	2,18
Formamida	131	58	-0,66	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	1,62
Diiodometano	91	50,8	-0,01	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,61

Tabela B.2- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 2).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	133	72,8	-0,68	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	2,52
Formamida	122	58	-0,53	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	2,20
Diiodometano	91	50,8	-0,01	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,60

Tabela B.3- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 3).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	132	72,8	-0,66	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	2,62
Formamida	124	58	-0,56	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	2,06
Diiodometano	87	50,8	0,05	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,83

Tabela B.4- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 4).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	129	72,8	-0,63	21,8	51,0	4,67	7,14	1,53	2,87
Formamida	124	58	-0,56	38,6	19,8	6,21	4,45	0,72	2,09
Diiodometano	96	50,8	-0,11	48,5	2,3	6,96	2	0	3,25

Tabela B.5- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 5).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	93	72,8	-0,06	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	7,35
Formamida	97	58	-0,13	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	4,09
Diiodometano	86	50,8	0,08	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,93

Tabela B.6- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 6).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	105	72,8	-0,26	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	5,80
Formamida	101	58	-0,19	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	3,80
Diiodometano	94	50,8	-0,07	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,40

Tabela B.7- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 7).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	128	72,8	-0,62	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	2,97
Formamida	109	58	-0,33	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	3,17
Diiodometano	89	50,8	0,02	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,74

Tabela B.8- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 8).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	120	72,8	-0,50	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	3,90
Formamida	107	58	-0,29	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	3,34
Diiodometano	82	50,8	0,14	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	4,14

Tabela B.9- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 9).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	127	72,8	-0,61	21,8	51,0	4,67	7,14	1,53	3,06
Formamida	113	58	-0,39	38,6	19,8	6,21	4,45	0,72	2,87
Diiodometano	80	50,8	0,17	48,5	2,3	6,96	2	0	4,27

Tabela B.10- Dados utilizados na aplicação do método OWRK (Amostra 10).

	θ	r_l	$\cos(\theta)$	r_l^d	r_l^p	$\sqrt{\gamma_l^d}$	$\sqrt{\gamma_l^p}$	$x = \sqrt{\gamma_l^p/\gamma_l^d}$	y
Água	134	72,8	-0,69	21,8	51,0	4,67	7,14	1,5	2,42
Formamida	127	58	-0,60	38,6	19,8	6,21	4,45	0,7	1,88
Diiodometano	88	50,8	0,04	48,5	2,3	6,96	1,52	0,2	3,80

Tabela B.11- Parâmetros retirados do gráfico Etanol 10% e componentes polar e dispersiva da solução.

Dados do gráfico Etanol 10%						
m	b	σ_l (mN/m)	m ²	b ²	σ_l^d (mN/m)	σ_l^p (mN/m)
0,1116	0,07	45,28	0,01	0,0049	32,50	12,78

Tabela B.12- Parâmetros retirados do gráfico Etanol 12% e componentes polar e dispersiva da solução.

Dados do gráfico Etanol 12%						
m	b	σ_l (mN/m)	m ²	b ²	σ_l^d (mN/m)	σ_l^p (mN/m)
0,1083	0,0729	45,97	0,01	0,00531441	31,64	14,33

Tabela B.13- Parâmetros retirados do gráfico Etanol 14% e componentes polar e dispersiva da solução.

Dados do gráfico Etanol 14%						
m	b	σ_l (mN/m)	m ²	b ²	σ_l^d (mN/m)	σ_l^p (mN/m)
0,1095	0,075	44,27	0,01	0,005625	30,13	14,14

Tabela B.14- Ângulos de contacto da solução Etanol 10% e parâmetros necessários para elaboração do gráfico Etanol 10%.

Placa	σ_s (mN/m)	σ_s^d (mN/m)	σ_s^p (mN/m)	$\theta_{PF} (^{\circ})$	$1+\cos(\theta_{PF})$	$\sqrt{\sigma_s^p}$	$x=\sqrt{\sigma_s^d/\sigma_s^p}$	$y=(1+\cos \theta)/(2*\sqrt{\sigma_s^p})$
Alumínio	33,32	32,26	1,06	68,44	1,367	1,03	5,52	0,664
Inox	33,9	31,41	2,49	57,01	1,544	1,58	3,55	0,489
Vidro	61,81	18,53	43,27	37,06	1,798	6,58	0,65	0,137

Tabela B.15- Ângulos de contacto da solução Etanol 12% e parâmetros necessários para elaboração do gráfico Etanol 12%.

Placa	σ_s (mN/m)	σ_s^d (mN/m)	σ_s^p (mN/m)	$\theta_{PF} (^{\circ})$	$1+\cos(\theta_{PF})$	$\sqrt{\sigma_s^p}$	$x=\sqrt{\sigma_s^d/\sigma_s^p}$	$y=(1+\cos \theta)/(2*\sqrt{\sigma_s^p})$
Alumínio	33,32	32,26	1,06	68,37	1,369	1,03	5,52	0,665
Inox	33,9	31,41	2,49	61,68	1,474	1,58	3,55	0,467
Vidro	61,81	18,53	43,27	32,78	1,841	6,58	0,65	0,140

Tabela B.16- Ângulos de contacto da solução Etanol 14% e parâmetros necessários para elaboração do gráfico Etanol 14%.

Placa	σ_s (mN/m)	σ_s^d (mN/m)	σ_s^p (mN/m)	$\theta_{PF} (^{\circ})$	$1+\cos(\theta_{PF})$	$\sqrt{\sigma_s^p}$	$x=\sqrt{\sigma_s^d/\sigma_s^p}$	$y=(1+\cos \theta)/(2*\sqrt{\sigma_s^p})$
Alumínio	33,32	32,26	1,06	68,44	1,367	1,03	5,52	0,664
Inox	33,9	31,41	2,49	57,01	1,544	1,58	3,55	0,489
Vidro	61,81	18,53	43,27	37,06	1,798	6,58	0,65	0,137

Tabela B.17- Determinação do Teor de Humidade das amostras de Cortiça

Amostra	M ₁	M ₂	M ₃	Humidade	(M ₂ -M ₃)	Teor de Humidade (%)
1	2,8068	2,6856	2,686	4,3180847	-0,0004	5,4619
	5,1727	4,831	4,832	6,6058345	-0,001	
2	3,0376	2,8753	2,8759	5,343034	-0,0006	5,3430
	2,4834	2,3728	2,373		-0,0002	
3	3,7575	3,5579	3,5578	5,3120426	0,0001	5,3944
	4,2962	4,0609	4,0613	5,4769331	-0,0004	
4	4,1973	3,9082	3,9087	6,8877612	-0,0005	6,8877
5	3,3018	3,1296	3,1302	5,2153371	-0,0006	5,2153
6	3,3437	3,1406	3,1412	6,0741095	-0,0006	6,0741
7	3,3195	3,1182	3,1192	6,0641663	-0,001	6,0641
8	4,1991	3,9559	3,957	5,7917173	-0,0011	5,7917
9	3,2105	3,0327	3,0335	5,5380782	-0,0008	5,3291
	2,8495	2,7036	2,7041	5,1201965	-0,0005	
10	3,5852	3,4154	3,4156	4,7361375	-0,0002	4,8150